

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Síntesis y caracterización de nano- y microestructuras basadas en
SnO₂ y Li₂SnO₃ con aplicaciones en dispositivos ópticos y células
solares híbridas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Miguel García Tecedor

Directores

Ana Isabel Cremades Rodríguez

David Maestre Varea

Madrid, 2017

Departamento Física de Materiales
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid



Síntesis y caracterización de nano- y microestructuras basadas en SnO_2 y Li_2SnO_3 con aplicaciones en dispositivos ópticos y células solares híbridas

Miguel García Tecedor

Bajo la dirección de los doctores:

Ana Isabel Cremades Rodríguez

y

David Maestre Varea

Memoria presentada para la obtención del grado de

Doctor en Física

Madrid, 2017

A mi familia,

A Ade

Agradecimientos

En este apartado me gustaría agradecer su ayuda y apoyo a todas las personas que de una u otra manera han formado parte de este trabajo de tesis doctoral. En primer lugar me gustaría agradecer de todo corazón la inestimable ayuda, apoyo y orientación que mis directores de tesis, Ana Cremades y David Maestre, me han prestado en todo momento desde que empecé a formar parte de este grupo hace más de 4 años. Muchas gracias a los dos por creer en mí y en la posibilidad de llevar a cabo este proyecto, os estaré siempre agradecido. Me habéis hecho sentir parte de este equipo desde el primer momento. Quiero agradecer también al resto de miembros del grupo de investigación el buen ambiente y la ayuda que siempre me han prestado, tanto los profesores (Javier, Bianchi, Pedro, Emilio, Paloma, Ana. U y Carlos) como los compañeros (María V., Javi B., Teresa, Belén S., Iñaki, María T., Manuel, Carlos B., Paloma y Fernando), han sido innumerables las horas que hemos pasado juntos en el laboratorio y el sincrotrón. En especial quiero agradecer a Félix y Cristian su compañía y apoyo, han sido muchos los buenos y malos ratos que hemos pasado juntos, tanto en Madrid como en Lillestrøm. Gracias por ser amigos además de compañeros. Una parte de este trabajo también es vuestra.

No puedo dejar de acordarme también del resto de compañeros (Ali, Jesús, Manu, Marta, Belén, Javi del Valle, Fer, Victor y todos los demás) con los que también han sido muchos los buenos ratos y horas compartidas en el laboratorio y el despacho, gracias a todos. Gracias también a Carlos Romero, por estar siempre dispuesto a ayudar, es un placer compartir contigo tanto horas en el laboratorio como un rato jugando al fútbol.

Quiero agradecer también a María Taeño y a Julio Ramírez-Castellanos la posibilidad de haber desarrollado esta estupenda colaboración, pues una parte

importante de los resultados obtenidos en esta tesis son fruto de la misma. De igual manera, me gustaría agradecer también a Javier Bartolomé su ayuda y colaboración. A todos ellos les digo que ojalá podamos seguir colaborando por mucho más tiempo.

I also would like to thank Smagul Karazhanov and Erik S. Marstein and the other members of the Solar Department of the Institutt for Energiteknikk (IFE) for the good times we spent during my stays in Kjeller, Norway. Thank you very much for your help and closeness and for giving me the opportunity to work there for some time. Muchas gracias también a José Montero, tu conversación, apoyo y ayuda hicieron más fácil mi tiempo allí.

A mis padres, Félix y Elena, y mi hermana, Irene, quiero agradeceros vuestro apoyo incondicional. Gracias por estar siempre, sujetarme cuando a uno le fallan las fuerzas y gracias también por vuestra alegría y optimismo, es contagioso. Sin vosotros no estaría aquí. A mis abuelos, por la suerte de haber vivido tanto tiempo con vosotros, vosotros habéis vivido este viaje desde el principio. Al resto de mi familia, muchas gracias por vuestro apoyo y cariño.

A Ade, para la que no tengo palabras suficientes para agradecerle su apoyo, dedicación y amor, quién iba a decirnos hace más de diez años dónde iba a llevarnos la vida. Mucha fuerza y ánimo con tu sueño, eres más que capaz de conseguirlo. Algo estupendo nos depara la vida, ya lo verás.

Gracias también al resto de mis amigos de la facultad, Armest, Fran, Elías, Kacper, Keller, Manu, Alexandros, Josemi (como si fueras de la facul) y Sergio con los que he compartido buenos y malos ratos, muchas horas de biblioteca y de prácticas, pero también las celebraciones y las alegrías de fin de exámenes.

A mis amigos de Guadalajara, por ser siempre un apoyo, una gran alegría en mi vida y ser otra parte de mi familia.

A dos personas muy importantes para mí, mi abuelo, Antonio Tecedor y mi amigo, Sergio Gálvez, *in memoriam*. Esta tesis está en especial dedicada a vosotros.

Por último, agradezco la financiación a los proyectos de investigación proporcionados por el MINECO (CSD2009-00013), MAT2012-31959, MAT2015-65274R, al NILS Mobility Project (ES07-EEA Grants) (008-ABEL-CM-2013) y a la Universidad Complutense de Madrid.

Resumen

En esta memoria de tesis doctoral se exponen y discuten los resultados más relevantes de la investigación llevada a cabo sobre el crecimiento, caracterización y aplicaciones de nano- y microestructuras de SnO_2 dopado con Cr, de Li_2SnO_3 y láminas delgadas de materiales compuestos híbridos con matriz polimérica conductora (PEDOT:PSS) y nanoestructuras de SnO_2 (nanohilos o nanopartículas) como relleno. A lo largo de este trabajo se han estudiado posibles aplicaciones de las nano- y microestructuras crecidas en resonadores ópticos, guías de luz, dispositivos emisores de luz y células solares híbridas.

El SnO_2 es un óxido semiconductor ampliamente utilizado en diversas aplicaciones, debido a sus atractivas propiedades físico-químicas, entre las que destacan aplicaciones en sensado de gases, catálisis, como electrodos transparentes y aplicaciones en energía. La aplicabilidad del SnO_2 puede ampliarse a través del control de diversos parámetros tales como el tamaño, la morfología y el dopado. Por su parte, el Li_2SnO_3 es utilizado en diversas aplicaciones entre las que destaca la fabricación de electrodos para baterías de tipo ion-Li, si bien también se usa en otras aplicaciones de catálisis y en la fabricación de materiales dieléctricos que operen a frecuencias en el rango de las microondas. El Li_2SnO_3 a pesar de ser utilizado frecuentemente en diversas aplicaciones es un material poco estudiado del que aún se desconocen muchas de sus propiedades físicas.

Las microestructuras de SnO_2 dopadas con Cr se han fabricado por el método vapor-sólido utilizando como precursores SnO_2 y Cr_2O_3 en polvo, con tratamientos llevados a cabo a temperaturas de 1400 °C en presencia de un flujo

controlado de Ar, alcanzando un elevado control de la morfología y dimensiones de las mismas. Al partir de SnO_2 como precursor se obtienen estructuras de tamaño micrométrico entre las que destacan, por ser las más abundantes, los microtubos con dimensiones de varias decenas de μm de grosor, pudiendo alcanzar varios mm de longitud. También se obtuvieron microvarillas y microplacas. La morfología de las estructuras se estudió mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia óptica. Los microtubos de SnO_2 dopados con Cr presentan secciones cuadradas o rectangulares con dimensiones que varían entre 50-200 μm y longitudes que pueden alcanzar varios mm. En ocasiones presentan la sección hueca con dimensión variable a lo largo de la longitud de los microtubos. Además, el dopado con Cr introduce cambios notables tales como la terminación en cuatro puntas y la coloración morada característica de estas estructuras, a diferencia de los microtubos de SnO_2 puro que presentan terminaciones rectas y son transparentes en rango visible. Mediante XRD se observó que todos los microtubos dopados presentaban estructura tetragonal rutilo, al igual que los sin dopar, y se descartó la presencia de compuestos ternarios y óxidos de Cr. Mediante difracción de electrones retrodispersados (EBSD) y medidas de Raman polarizado se observó que las caras laterales de los microtubos, tanto dopados como sin dopar, pertenecen a la familia de planos $\{110\}$, siendo la dirección de crecimiento la $[001]$. La concentración de Cr medida en los microtubos mediante dispersión de rayos-X en energías (EDS), presenta valores de alrededor del 1% at. Mediante espectroscopía Raman se analizaron los modos vibracionales del SnO_2 dopado con Cr y se observó un aumento de estos modos en torno a 700 cm^{-1} como consecuencia del dopado. Mediante fluorescencia de rayos-X (XRF) se confirmó la presencia del Cr como dopante en las microestructuras tubulares y su distribución homogénea a lo largo de las mismas. La estructura electrónica de los microtubos se analizó mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

observándose algunos efectos debidos al dopado tales como la reducción de la posición del nivel de Fermi respecto al máximo de la banda de valencia (BV).

Por otro lado, también se analizaron las propiedades ópticas de las microestructuras de SnO₂ dopadas con Cr. Se estudió la respuesta luminiscente de las mismas mediante catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL). Se observó que el dopado con Cr modifica notablemente la respuesta luminiscente del SnO₂, disminuyendo notablemente la emisión visible típica del material no dopado y apareciendo dos nuevas emisiones, una en 1.5 eV, que asociamos a defectos intrínsecos del SnO₂ que son inducidos por la presencia del dopante en la red, y otra mucho más débil y estrecha en 1.79 eV asociada a transiciones intraiónicas del Cr³⁺ en posiciones octaédricas. Se estudió también la posible aplicación de las microestructuras con diferentes morfologías de SnO₂ dopado con Cr en resonadores ópticos y guías de luz. Se observaron resonancias de tipo *Fabry-Pérot* (FP), tipo *Whispering-Gallery Mode* (WGM), y mixta, en la que en una misma estructura conviven ambas, dependiendo de las morfologías y dimensiones estudiadas. Además, a partir de este estudio se obtuvo un valor del índice de refracción de grupo para el SnO₂:Cr de $\bar{n}_g = 1.98 \pm 0.25$. Por último, se estudió la posibilidad de usar las microestructuras como guías de luz para distintas λ , comprobando la transmisión de la luz a lo largo de las estructuras seleccionadas sin pérdidas notables.

En este trabajo también se fabricaron nanoestructuras de SnO₂ dopadas con Cr utilizando como precursor una mezcla de polvos de Sn metálico y Cr₂O₃. Al pasar a utilizar Sn metálico como precursor se consigue reducir la temperatura de los tratamientos a 800 °C así como el tamaño de las estructuras obtenidas. Las nanoestructuras analizadas mediante SEM presentan diferentes morfologías tales como nanohilos, nanocintas, *boomerangs* y varillas escalonadas. Entre todas las morfologías obtenidas destacan los nanohilos en zigzag formados por la alternancia entre dos direcciones de crecimiento energéticamente favorables.

Concretamente, se han observado ángulos de 68° , 112° y 135° , que corresponden a la alternancia entre las direcciones [101] y [10-1], [10-1] y [-10-1], y [100] y [010], respectivamente. Mediante EDS se confirmó la presencia del Cr como dopante en concentraciones cercanas al 1% at. Mediante XAS se estudió el estado de oxidación del dopante y se observó que el Cr se encuentra en mayor concentración en el estado 4+, si bien también existe cierta concentración de Cr en estado de carga 3+. La luminiscencia de las nanoestructuras se estudió mediante CL. Se observó que el dopado con Cr provocaba notables modificaciones en la luminiscencia del SnO_2 , disminuyendo notablemente la banda azul (2.58 eV) y potenciando las bandas naranja (1.94 eV) y verde (2.25 eV). Además, en las muestras dopadas aparecen dos emisiones centradas en 1.5 eV y 1.75 eV. El origen de estas emisiones se atribuye a mecanismos análogos que los descritos para las microestructuras antes mencionadas, es decir, a defectos intrínsecos del material potenciados por el dopado y a las transiciones intraiónicas del Cr^{3+} en posiciones octaédricas, respectivamente.

Otro de los estudios realizados en este trabajo consistió en el crecimiento y posterior caracterización de algunas propiedades físicas de nano y microestructuras del compuesto ternario Li_2SnO_3 . Hasta donde nosotros sabemos, no se han publicado trabajos sobre nano y microestructuras de este material. En este trabajo de tesis doctoral se fabricaron estructuras con diversos tamaños y morfologías, entre las que destacan estructuras ramificadas, nanocintas y algunos nanohilos, cuyas características morfológicas y estructurales fueron analizadas mediante SEM y TEM. Se observaron dos tipos de estructuras ramificadas, las de tipo 1, que recuerdan a un árbol y que presentan un marcado carácter bidimensional, formadas por una rama central y las ramas laterales formando 60° con la primera, y las de tipo 2, que recuerdan a un cepillo y presentan una rama central más gruesa, de tipo varilla, y ramas laterales menos desarrolladas, que no siempre forman 60° con la rama central. Mediante TEM se observó, que las estructuras ramificadas de tipo 1 crecían perpendiculares a las familias de planos

{130} y {200}, en las que las ramas laterales formaban 60° con la rama central. Las nanocintas presentaban crecimientos análogos. Las estructuras ramificadas de tipo 2 crecen según la dirección [001]. La detección del Li en las mismas se llevó a cabo realizando medidas de XPS y de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). La luminiscencia de las nanoestructuras fue analizada mediante CL y PL, y consiste en una emisión ancha y compleja formada por varias bandas entre las que destacan tres muy intensas en torno a 2, 2.25 y 3 eV. Cabe resaltar la elevada intensidad luminiscente de algunas de estas estructuras lo que las hace potencialmente adecuadas para desarrollar dispositivos de emisión de luz.

Por otro lado, también se fabricaron láminas delgadas de materiales compuestos, *composites*, a partir del polímero conductor PEDOT:PSS y nanoestructuras, nanohilos o nanopartículas, de SnO_2 con el fin de utilizarlos en aplicaciones relacionadas con células solares híbridas, tales como la pasivación de superficies de Si y la fabricación de un sencillo modelo de célula solar híbrida orgánica/inorgánica. En este estudio se fabricaron capas activas, con un espesor de en torno a 120 nm, con diferentes concentraciones de nanoestructuras, y se depositaron mediante la técnica de *spin-coating* para el posterior estudio de las propiedades pasivadoras de las mismas. Los valores de tiempos de vida medio obtenidos han sido razonablemente altos, teniendo en cuenta la sencillez y economía de los procesos implicados, alcanzando los 275 μs en el caso del *composite* con nanopartículas de SnO_2 , demostrando el carácter pasivador que se perseguía, cuyo mecanismo se basa en una pasivación física asistida por cargas. Se observó mediante espectroscopía Raman que existía cierta interacción entre las nanoestructuras y el polímero que forman el *composite*, demostrando que el *composite* no se comporta como la simple suma de dos especies. También se llevó a cabo un estudio sobre distintos pretratamientos de la superficie del Si con el fin de mejorar las propiedades pasivadoras de las capas activas, llegándose a la conclusión de que la existencia de una capa de óxido nativo, SiO_2 , era beneficiosa

para la pasivación. Por último, se fabricó un sencillo modelo de célula solar híbrida orgánica/inorgánica que muestra un comportamiento fotovoltaico potencialmente bueno, si bien se trata de una prueba de concepto con amplio margen para la mejora del dispositivo.

Abstract

In this work, the most relevant results obtained from the research carried out on the growth, characterization and applications of nano- and microstructures of Cr doped SnO_2 , Li_2SnO_3 and thin films of hybrid composites made by a polymeric matrix (PEDOT: PSS) and SnO_2 nanostructures (nanowires or nanoparticles) as a filler, are described and discussed. Besides, possible applications related to the as-grown nano- and microstructures as optical resonators, light guides, light emitting devices and hybrid solar cells are studied.

SnO_2 is a semiconductor oxide which interesting physic-chemical properties make it suitable for different applications, such as gas sensing, catalysis, transparent electrodes and energy-related applications. The applicability of SnO_2 can be broadened by achieving control of parameters such as size, morphology and doping. The Sn-based ternary compound Li_2SnO_3 is commonly used in applications related to the fabrication of electrodes for Li-ion batteries, as well as in catalysis and in the fabrication of dielectric materials for microwaves. Despite these applications, Li_2SnO_3 is a poorly studied material and many of its physical properties are still unknown or under discussion.

Cr doped SnO_2 microstructures analyzed in this work were grown by a vapor-solid method using SnO_2 and Cr_2O_3 powders as precursors, with thermal treatments carried out at temperatures of 1400 °C in the presence of a controlled Ar flow. This method allows to achieve high control of the morphology and dimensions of the as-grown elongated structures. Among these microstructures, the most abundant are microtubes with dimensions of several tens of μm in thickness and several mm in length. Microrods and microplates were also

obtained. The morphology of these microstructures was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and optical microscopy. Cr doped SnO₂ microtubes exhibit square or rectangular sections and an inner cavity which section varies along the microstructure. In addition, doping with Cr induces notable changes, such as the four-point ending and the characteristic purplish coloration of these structures, as compared with undoped SnO₂ microtubes which are transparent to the visible and show straight ending. X-ray Diffraction (XRD) measurements showed that the Cr doped microstructures present rutile tetragonal structure, as undoped SnO₂, while the presence of ternary compounds and Cr oxides were discarded. Combined Electron Backscatter Diffraction (EBSD) and polarized Raman spectroscopy measurements demonstrated that the lateral faces of both Cr doped and undoped SnO₂ microtubes belong to the family of planes {110}, being the growth direction [001]. The Cr concentration in the microtubes, measured by means of Energy Dispersive x-ray Spectroscopy(EDS), presents values of about 1% at. The vibrational modes of Cr doped SnO₂ were analyzed by Raman spectroscopy and an increase of the modes around 700 cm⁻¹ was observed due to Cr doping. X-ray fluorescence (XRF) confirmed that Cr doping is homogeneously distributed in the microtubes. The electronic structure of the microtubes was analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) acquired in Elettra Synchrotron facility, and some effects related to Cr doping were analyzed, such as the decrease of the Fermi level position relative to the maximum of the valence band (VB).

Optical properties of Cr doped SnO₂ microstructures were also analyzed. The luminescence of the Cr doped microstructures was studied by cathodoluminescence (CL) and photoluminescence (PL). The results indicate that the luminescence characteristic from SnO₂ is significantly modified by Cr doping. . Emissions in the visible range observed in undoped SnO₂, associated with oxygen deficiency, are drastically quenched in the Cr doped microstructures, which also show two new emissions centered at 1.5 eV and 1.79 eV not observed

for undoped SnO₂. The former is associated with intrinsic SnO₂ defects induced by the presence of the dopant in the host lattice, and the latter which is a weaker and narrower emission is associated with intra-ionic transitions of Cr³⁺ in octahedral positions. A possible application of the Cr doped microstructures as optical resonators and light guides has been also studied in this work. *Fabry-Pérot* (FP), *Whispering-Gallery Mode* (WGM) and mixed FP-WGM resonances were observed, as a function of the morphology and dimensions of the analyzed microstructures. In this study, a group refractive index of $\bar{n}_g = 1.98 \pm 0.25$ was estimated for SnO₂:Cr. Finally, these microstructures were also used as light guides. Transmission of light with different λ and reduced loss was observed.

Cr doped SnO₂ nanostructures were also fabricated in this work using a mixture of metallic Sn and Cr₂O₃ powders as precursors. When using metallic Sn as a precursor, the temperature required for the growth of the nanostructures decreases down to 800 °C and the obtained structures show reduced dimensions. The nanostructures present different morphologies such as nanowires, nanobelts, boomerangs and stepped rods, as observed by SEM. Among all the obtained morphologies the zig-zag nanowires are the most abundant. This type of nanostructures is formed by the alternation between two energetically favourable growth directions. Specifically, we have observed angles of 68°, 112° and 135°, corresponding to the alternating directions [101] and [10-1], [10-1] and [-10-1], and [100] and [010], respectively. EDS confirmed the presence of Cr as a dopant in concentrations close to 1% at. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) indicates that Cr is incorporated in the SnO₂ lattice mainly as Cr⁴⁺, although a low presence of Cr³⁺ was also observed. The luminescence of the Cr doped nanostructures was studied by CL. It was observed that Cr doping modifies the characteristic luminescence of SnO₂, thus inducing a decrease of the blue band (2.58 eV) and an increase of the orange (1.94 eV) and green (2.25 eV) bands. In addition, two new emissions centered on 1.5 eV and 1.75 eV are observed in the Cr doped nanostructures. The origin of these emissions is attributed to similar mechanisms

to those described for the aforementioned Cr doped SnO₂ microstructures, which is, to intrinsic defects of the material enhanced by doping and to the intraionic transitions of Cr³⁺ in octahedral positions, respectively.

The growth of Li₂SnO₃ micro- and nanostructures and the characterization of their physical properties were also carried out in this work. To our knowledge, no previous works on the fabrication of nano and microstructures of this material have been published so far. In this thesis, structures with different sizes and morphologies were grown, including branched structures, nanobelts and some nanowires, whose morphological and structural characteristics were analyzed by SEM and Transmission Electron Microscopy (TEM). Two types of branched structures have been observed. The first type, tree-like structures, presents a main branch and high developed lateral branches, with a noticeable bidimensional nature. The second type, brush-like structures, presents a main rod-like branch and short lateral branches. By TEM, it was observed that the tree-like branched structures grow perpendicularly to plane families {130} and {200}, with the lateral branches forming 60° with the central branch. The nanobelts present similar growths. The brush-like structures grow along the [001] direction, and the lateral branches and the main branch do not always form 60°. The detection of Li in the structures was carried out by XPS and Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) measurements. The luminescence of the nano- and microstructures was analyzed by CL and PL, and consists of a broad and complex emission with three main bands centered around 2, 2.25 and 3 eV. It is important to emphasize the high luminescence intensity of some of these structures, which makes them potentially suitable for applications in light emitting devices.

On the other hand, thin films of composite materials formed by a conductive polymer PEDOT:PSS and nanostructures, nanowires or nanoparticles, of SnO₂ were also synthesized for its use in applications related to hybrid solar cells, such as the passivation of Si surfaces. A simple organic/inorganic hybrid

solar cell model was fabricated as a proof of concept. In this study, active layers with a thickness of about 120 nm and different concentrations of nanostructures were deposited onto a Si substrate by spin-coating technique for the subsequent study of the passivation properties of the Si surface. High lifetime values were obtained, taking into account the simplicity and economy of the involved processes. In the case of the composite with SnO₂ nanoparticles, a lifetime value of 275 μ s was reached demonstrating a good passivation behaviour. The passivation mechanism in the composites is assisted by electric charges. It was observed by Raman spectroscopy that there was some interaction between the nanostructures and the polymer in the composite, demonstrating that it is not only a mere mixture of two species. Different pre-treatments of the Si surface were evaluated in order to improve the passivating properties of the active layers, concluding that the existence of a native oxide layer, SiO₂, was beneficial for the passivation. Finally, a simple organic/inorganic hybrid solar cell model was developed. This model shows a good photovoltaic behaviour, although it is a proof of concept which can be further improved.

Índice general

| | |
|--|------------|
| Resumen..... | I |
| Abstract | VII |
| 1 Introducción | 1 |
| 1.1. Dióxido de estaño (SnO_2) | 1 |
| 1.2. Estanato de Litio (Li_2SnO_3) | 9 |
| 1.3. Objetivos y organización de la tesis..... | 11 |
| 2 Técnicas Experimentales..... | 17 |
| 2.1. Muestras estudiadas | 17 |
| 2.1.1. Micro- y nanoestructuras de SnO_2 y Li_2SnO_3 sintetizadas mediante el método VS | 18 |
| 2.1.2. Materiales compuestos con aplicaciones en pasivación..... | 21 |
| 2.1.3. Nomenclatura..... | 24 |
| 2.2. Técnicas de caracterización | 26 |
| 2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido | 27 |
| 2.2.2. Catodoluminiscencia..... | 30 |
| 2.2.3. Dispersión de Rayos-X en Energías en el SEM..... | 32 |
| 2.2.4. Difracción de Electrones Retrodispersados | 34 |
| 2.2.5. Fotoluminiscencia | 36 |
| 2.2.6. Espectroscopía Raman | 37 |
| 2.2.7. Difracción de Rayos-X | 40 |
| 2.2.8. Microscopía Electrónica de Transmisión..... | 41 |
| 2.2.9. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X | 44 |
| 2.2.10. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X..... | 46 |
| 2.2.11. Medida de tiempos de vida medio de portadores mediante imágenes de fotoluminiscencia..... | 49 |
| 3 Microestructuras de SnO_2 dopadas con Cr | 53 |
| 3.1. Crecimiento de microestructuras de SnO_2 dopadas con Cr | 53 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.1.1. | Muestras de SnO ₂ sin dopar | 54 |
| 3.1.2. | Muestras de SnO ₂ dopado con Cr | 55 |
| 3.2. | Caracterización estructural, morfológica y composicional de microtubos de SnO ₂ dopadas con Cr | 58 |
| 3.2.1. | Difracción de Rayos-X (XRD) | 59 |
| 3.2.2. | Dispersión de rayos-X en energías (EDS) | 61 |
| 3.2.3. | Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..... | 63 |
| 3.2.4. | Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)..... | 67 |
| 3.2.5. | Espectroscopía Raman | 68 |
| 3.3. | Caracterización electrónica..... | 72 |
| 3.3.1. | Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS) y Fluorescencia de Rayos-X (XRF)..... | 73 |
| 3.3.2. | Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS)..... | 74 |
| 3.4. | Discusión | 76 |
| 3.5. | Conclusiones | 86 |
| 4 | Propiedades ópticas de microestructuras de SnO₂ dopadas con Cr: aplicaciones en resonancias ópticas y guiado de luz..... | 89 |
| 4.1. | Caracterización óptica de microestructuras de SnO ₂ :Cr | 90 |
| 4.1.1. | Microscopía óptica..... | 90 |
| 4.1.2. | Catodoluminiscencia..... | 91 |
| 4.1.3. | Estudio mediante Fotoluminiscencia | 95 |
| 4.2. | Estudio de microestructuras de SnO ₂ y SnO ₂ :Cr como resonadores ópticos y guías de luz | 97 |
| 4.2.1. | Resonadores ópticos..... | 97 |
| 4.2.2. | Estudio del comportamiento como guías de luz | 120 |
| 4.3. | Discusión | 123 |
| 4.4. | Conclusiones | 133 |
| 5 | Nanoestructuras alargadas de SnO₂ dopadas con Cr..... | 135 |
| 5.1. | Crecimiento de nanoestructuras alargadas de SnO ₂ : Cr..... | 135 |
| 5.1.1. | Muestras de SnO ₂ sin dopar | 136 |
| 5.1.2. | Muestras de SnO ₂ dopadas con Cr | 143 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2. | Caracterización estructural, composicional y morfológica de las nanoestructuras alargadas de SnO_2 : Cr | 144 |
| 5.2.1. | Dispersión de Rayos-X en energías (EDS) | 144 |
| 5.2.2. | Difracción de Rayos-X (XRD) | 146 |
| 5.2.3. | Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)..... | 147 |
| 5.2.4. | Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)..... | 149 |
| 5.2.5. | Espectroscopía Raman | 151 |
| 5.3. | Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS) | 152 |
| 5.4. | Catodoluminiscencia (CL) | 154 |
| 5.5. | Discusión | 156 |
| 5.6. | Conclusiones | 171 |
| 6 | Nano- y microestructuras de Li_2SnO_3..... | 173 |
| 6.1. | Crecimiento de nano y microestructuras de Li_2SnO_3 | 174 |
| 6.2. | Caracterización estructural, composicional y morfológica de nano y microestructuras de Li_2SnO_3 | 177 |
| 6.2.1. | Espectroscopía Raman | 187 |
| 6.2.2. | Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)..... | 191 |
| 6.2.3. | Dispersión de Rayos-X en energías (EDS) | 195 |
| 6.2.4. | Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) | 197 |
| 6.3. | Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) | 198 |
| 6.4. | Estudio de las propiedades ópticas de nano y microestructuras de Li_2SnO_3 . | 199 |
| 6.4.1. | Catodoluminiscencia (CL) | 199 |
| 6.4.2. | Fotoluminiscencia (PL)..... | 202 |
| 6.5. | Discusión | 204 |
| 6.6. | Conclusiones | 212 |
| 7 | Aplicaciones de nanoestructuras de SnO_2 en la pasivación de superficies de Si y células solares híbridas..... | 213 |
| 7.1. | Fabricación y caracterización de materiales compuestos | 214 |
| 7.1.1. | PEDOT:PSS sin nanoestructuras | 214 |
| 7.1.2. | PEDOT:PSS funcionalizado con nanohilos de SnO_2 | 222 |
| 7.1.3. | PEDOT:PSS funcionalizado con nanopartículas de SnO_2 | 224 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 7.1.4. | Estudio de pretratamientos en las obleas de Si | 235 |
| 7.1.5. | Prueba de concepto: Sencillo modelo de célula solar híbrida..... | 238 |
| 7.2. | Discusión | 242 |
| 7.3. | Conclusiones..... | 253 |
| 8 | Conclusiones | 255 |
| 8.1. | Conclusiones..... | 255 |
| 8.2. | Conclusions..... | 261 |
| | Referencias | 267 |

1

Introducción

Este trabajo de tesis doctoral se ha centrado en la fabricación de micro- y nanoestructuras de materiales derivados del estaño, concretamente de SnO_2 sin dopar y dopado con Cr, así como del compuesto ternario Li_2SnO_3 , y la posterior caracterización de sus propiedades morfológicas, estructurales, composicionales y ópticas. Además, se han estudiado diversas aplicaciones de las nano y microestructuras de SnO_2 fabricadas durante esta tesis, concretamente en dispositivos tales como guías de luz y resonadores ópticos y en aplicaciones relacionadas con la conversión de energía solar tales como la pasivación de superficies de Si y las células solares híbridas, para lo que se fabricaron materiales compuestos de nanoestructuras de SnO_2 y el polímero conductor Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato), PEDOT:PSS.

1.1. Dióxido de estaño (SnO_2)

Los óxidos transparentes semiconductores (*Transparent Conducting Oxides*, TCO) llevan siendo objeto de elevado interés para la comunidad científica desde principios del siglo XX con el descubrimiento por Badeker¹ de una lámina delgada de CdO, en la que se observó simultáneamente alta transparencia al visible y elevada conductividad eléctrica. Se trata de materiales semiconductores peculiares puesto que reúnen dos características muy

interesantes y de combinación exótica: un intervalo prohibido de energías ancho y una concentración de electrones libres en la banda de conducción (BC) relativamente alta. Esta condición generalmente se produce debido a la presencia de defectos intrínsecos del material que generan niveles cercanos al borde de la BC, si bien también puede mejorarse con el dopado. El siguiente TCO que se descubrió fue el SnO_2 , en 1937,² y después se fueron descubriendo otros como el In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (*Indium Tin Oxide*, ITO), ZnO y compuestos formados por la combinación de algunos de ellos como el Cd_2SnO_4 . Los TCO han sido utilizados en aplicaciones como electrodos transparentes, en monitores, en LEDs, ventanas electrocrómicas, y células solares.³⁻⁷ De todos ellos, el ITO ha sido el más utilizado, sin embargo, debido a que el In es un elemento poco abundante, existe un claro interés entre la comunidad científica por buscar alternativas al mismo. Con este propósito nace el interés de estudiar otros TCO y doparlos con distintos elementos con el fin de modificar sus propiedades para hacerlos más adecuados para aplicaciones en dispositivos de altas prestaciones.

El SnO_2 , por su parte, es un material que ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones tales como sensores de gases, catálisis, electrodos transparentes y aplicaciones en energía. Por ello, existe un elevado interés en el estudio de sus propiedades y de la posible modificación de las mismas a través de cambios en la morfología, el tamaño y el dopado, que puedan hacer del SnO_2 el candidato idóneo en las aplicaciones mencionadas anteriormente y en otras aplicaciones novedosas. El SnO_2 es un semiconductor de gap ancho y directo, con un intervalo de energías prohibido de 3.6 eV a temperatura ambiente. La forma mineral del SnO_2 recibe el nombre de *casiterita* y supone la principal forma de extracción del óxido de estaño. El SnO_2 cristaliza en una única fase cristalina con simetría tetragonal denominada *rutilo*, con parámetros de red $a = b = 4.738 \text{ \AA}$, $c = 3.187 \text{ \AA}$.⁸ Esta estructura cristalina pertenece al grupo espacial D_{4h}^{14} ($P4_2/\text{mm}$). Según esta disposición, los átomos de oxígeno ocupan los vértices de un octaedro ligeramente distorsionado en cuyo centro se encuentra un átomo de estaño. La

celda unidad del SnO_2 y el octaedro formado por los oxígenos y el átomo de Sn aparecen representados en la Figura 1.1.

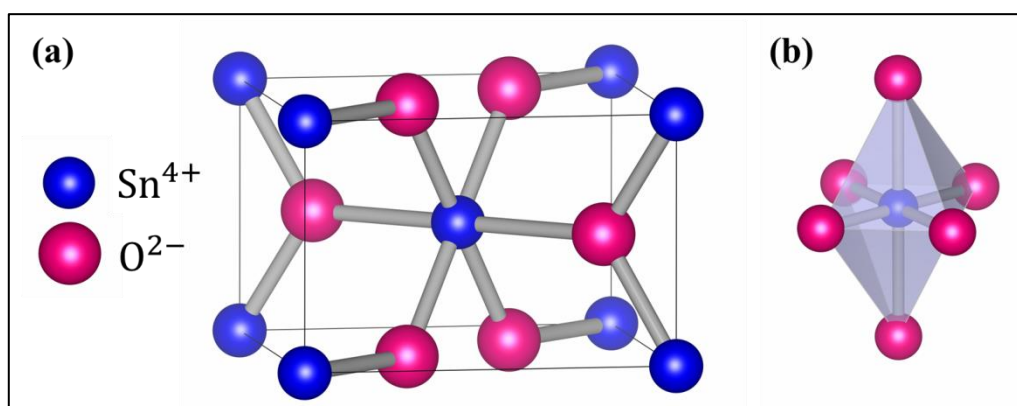


Figura 1.1. Esquemas de a) celda unidad del SnO_2 y b) octaedro formado por seis átomos de O y un átomo de Sn.

En la Tabla 1.1. se recogen algunas de las propiedades físicas más importantes del SnO_2 .

Tabla 1.1. Propiedades físicas del SnO_2 .

| Estructura Cristalina | Tetragonal, rutilo, D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$) |
|-------------------------------------|--|
| Densidad, ρ | 6,99 g/cm ³ |
| Temperatura de fusión | 1650 °C |
| E_g (300 K) | 3.6 eV |
| Índice de refracción, n | 1.9-2.0 |
| Constante dieléctrica, ϵ_s | 2.5-3.9 |
| Movilidad de electrones, μ_e | 15-50 cm ² /V·s |

Las principales características del SnO_2 que lo hacen interesante en muchas aplicaciones son, además de su alta estabilidad química, que el material

presenta una elevada transparencia en el rango visible del espectro electromagnético junto con una elevada conductividad eléctrica debida a la alta concentración de vacantes de oxígeno, defectos intrínsecos del material que actúan como niveles donadores. La combinación de ambas propiedades hace que el SnO_2 pertenezca al grupo de los TCO.

Debido a sus propiedades físico-químicas, el SnO_2 es un material ampliamente utilizado en diversas aplicaciones entre las que destacan su uso en sensores de gases de estado sólido, aplicaciones catalíticas, aplicaciones optoelectrónicas y en aplicaciones de energía, entre las que destaca la fabricación de ánodos para baterías de tipo *ion-Li*. Algunas de estas aplicaciones se describen con más detalle a continuación.

Los materiales más apropiados para aplicaciones de sensado de gases son aquellos en los que, al menos, alguna de sus propiedades cambia al estar en contacto con determinadas atmosferas. El SnO_2 es un material superficialmente sensible a la presencia de ciertos gases, cuya sensibilidad está basada en la transferencia de carga que se produce en los procesos de quimisorción.⁹⁻¹⁰ La elevada utilización del SnO_2 en aplicaciones de sensado de gases se debe a su elevada sensibilidad y estabilidad a baja temperatura.¹¹ Destaca la efectividad del SnO_2 en el sensado de gases tales como CO , CO_2 , H_2 , H_2O , y O_2 entre otros.

En el SnO_2 , la coexistencia de la elevada conductividad eléctrica y la transparencia óptica a la luz visible se producen como consecuencia de diversas propiedades de la estructura de bandas. Estas propiedades son: a) la existencia de un intervalo prohibido de energías ancho, que impide las transiciones entre bandas en el rango visible, b) la existencia de “dopantes intrínsecos”, tales como las vacantes de oxígeno, cuya energía de formación es muy reducida,¹² que donan electrones a la banda de conducción (BC), introduciendo niveles donores dentro

del gap, y c) la BC es una banda simple con un mínimo en el punto Γ de la zona de Brillouin, hecho que produce una ligera masa efectiva de los electrones de conducción. Estos factores contribuyen a la alta movilidad de los electrones de conducción. La alta conductividad eléctrica unida a la transparencia óptica en el visible hacen de este tipo de materiales candidatos idóneos para la fabricación de diversos dispositivos optoelectrónicos, tales como electrodos en células solares, LEDs, pantallas planas, y otros dispositivos en los que se requiere un contacto eléctrico que no bloquee el paso de fotones o en aplicaciones de electrónica transparente tales como transistores de efecto campo transparentes.¹³⁻¹⁵ Otra propiedad importante del SnO_2 asociada a sus propiedades ópticas es que a pesar de su transparencia a la luz visible es altamente reflectivo para la luz infrarroja (IR), debido a las reflexiones producidas por el borde de absorción del plasma. Esta propiedad justifica, entre otros, el uso del SnO_2 en la fabricación de ventanas inteligentes, permitiendo el paso de luz pero bloqueando el paso del calor asociado a la radiación IR. Por otra parte, también destaca el uso del SnO_2 en células solares, concretamente en la fabricación de electrodos transparentes en dispositivos fotovoltaicos de Si amorfo (a-Si), CdTe y Células de Grätzel (DSSC).^{7, 16}

Destaca también la capacidad catalítica del SnO_2 en reacciones de oxidación.¹⁷ Algunas superficies del SnO_2 son capaces de reducirse y reoxidarse fácilmente. Concretamente se trata de superficies en las que los cationes de estaño se encuentran con estados de carga Sn^{4+} y Sn^{2+} , ambas energéticamente estables. Esta actividad catalítica cobra especial importancia en reacciones CO/CO_2 y CO/NO .¹⁸⁻²¹

El SnO_2 ha sido considerado como uno de los materiales más prometedores en la fabricación de ánodos para baterías de tipo *ion-Li*. Este hecho se debe a la alta capacidad teórica del SnO_2 (781 mAh/g) y al bajo potencial de intercalación de los iones de Li.²² Sin embargo, los grandes cambios

volumétricos, durante los procesos de carga y descarga disminuyen la ciclabilidad.²³⁻²⁴

La mayoría de retos a los que se ha enfrentado la comunidad científica durante el desarrollo de estas aplicaciones se intentan solucionar mediante la modificación de las propiedades de los materiales tradicionales a través de la reducción de tamaños y el dopado. Por ejemplo, los sensores de gases basados en SnO₂ comúnmente se han desarrollado en forma de láminas delgadas, las cuales presentan una buena sensibilidad pero un tiempo de respuesta bajo.²⁵ Sin embargo, a través de la reducción de los tamaños de los materiales activos en sensores hasta morfologías de carácter 0D o 1D tales como nanopartículas, nanohilos, nanotubos y nanocintas se ha logrado aumentar notablemente la respuesta de los mismos.²⁶⁻²⁸ Por otro lado, a través del dopado con elementos tales como el Pd y el Pt se ha conseguido mejorar la sensibilidad por ejemplo en la detección del H₂.²⁹⁻³¹ En el caso de las aplicaciones catalíticas, a través del dopado con distintos elementos puede mejorarse la actividad catalítica y la selectividad del SnO₂. Por ejemplo, mediante el dopado tanto con Cu como con Cr se ha observado una mejor respuesta catalítica del SnO₂ en la oxidación total del CO.³² También se han llevado a cabo trabajos en los que se estudia la respuesta fotocatalítica de nanoestructuras de SnO₂ tales como nanopartículas y nanovarillas.³³⁻³⁴ En aplicaciones de energía, mediante nanoestructuras huecas de SnO₂, tales como nanotubos o nanoesferas huecas, se podrían disminuir las longitudes de los caminos recorridos por los iones de Li así como amortiguar los grandes cambios volumétricos mejorando el rendimiento de los ciclos de carga y descarga.³⁵⁻³⁶ En otros trabajos, también se ha observado que cambios en el tamaño y morfología, pueden producir notables mejoras en las propiedades optoelectrónicas del SnO₂ asociadas con la movilidad de los portadores, una gran relación de aspecto y efectos de confinamiento cuántico.³⁷⁻⁴¹ Mediante el dopado también son numerosos los trabajos en los que se estudia la modificación de las propiedades optoelectrónicas del SnO₂.⁴²⁻⁴⁶

Las morfologías de nano y microestructuras de SnO_2 son muy variadas y se encuentran desde nanopartículas,^{26, 47-48} nanohilos,⁴⁹⁻⁵¹ nanocintas,^{27, 52-53} microvarillas,⁵⁴⁻⁵⁵ microtubos,⁵⁶⁻⁵⁸ a estructuras más complejas.⁵⁹⁻⁶⁰ Las técnicas de fabricación de estas nano y microestructuras de SnO_2 son muy diversas y van desde procesos muy costosos con un elevado control de los parámetros de crecimientos, tales como CVD,⁶¹⁻⁶² a procesos químicos con un control mucho menor de los parámetros tales como métodos hidrotermales,⁶³⁻⁶⁴ depósitos electroquímicos u otros métodos como irradiación por microondas⁶³ y ablación láser.⁶⁵ Otros métodos de fabricación muy utilizados son los basados en métodos de evaporación térmica,⁶⁶ tales como los de tipo vapor-líquido-sólido (V-L-S)⁶⁷⁻⁶⁸ y vapor-sólido (V-S).⁶⁹⁻⁷⁰ El V-S es un método de evaporación-solidificación en ausencia de catalizadores sencillo, con reducidos costes y con la capacidad de obtener altas concentraciones de estructuras. En estos métodos térmicos la elección adecuada de los precursores adquiere una notable relevancia pudiendo modificar notablemente las temperaturas requeridas en los tratamientos y las morfologías obtenidas. En el crecimiento de nano y microestructuras de SnO_2 las temperaturas utilizadas cuando se parte de Sn metálico como precursor se encuentran entre 800-900 °C, mientras que cuando se parte de SnO o SnO_2 como precursores, las temperaturas comúnmente utilizadas son de aproximadamente 900 y 1400 °C, respectivamente, siendo también mayores las dimensiones de las estructuras obtenidas cuando se parte de óxidos como precursores.^{69, 71}

Con el propósito de estudiar los efectos del dopado y de la morfología y tamaño de distintas micro y nanoestructuras de SnO_2 se ha desarrollado una parte importante de esta tesis doctoral. En esta parte se ha llevado a cabo la fabricación de diversas morfologías de micro y nanoestructuras de SnO_2 sin dopar y dopadas con Cr. La elección del Cr como dopante se basó en la posibilidad de introducir un elemento ópticamente activo orientado a la modificación de las propiedades optoelectrónicas del SnO_2 . El Cr ya ha sido estudiado como dopante en otros óxidos semiconductores tales como el TiO_2 ,⁷²⁻⁷⁴ Ga_2O_3 ,⁷⁵⁻⁷⁶ In_2O_3 ⁷⁷⁻⁷⁸ y ZnO ,⁷⁹⁻⁸⁰

introduciendo notables modificaciones en las propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas y magnéticas de éstos. En el caso del SnO_2 dopado con Cr no son muy abundantes los trabajos que se encuentran en la literatura, y principalmente estudian aplicaciones en pigmentos cerámicos⁸¹⁻⁸² y las propiedades magnéticas, concretamente ferromagnéticas, de láminas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$.^{78, 83} En forma de nanoestructuras, el $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ principalmente ha sido estudiado en forma de nanopartículas.⁸⁴⁻⁸⁵ Este trabajo pretende llegar un paso más adelante, fabricando y caracterizando nano y microestructuras alargadas de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ con diversas morfologías así como estudiando algunas posibles aplicaciones de las mismas, tales como guías de luz y resonadores ópticos.

Por otra parte, la posibilidad de fabricar materiales compuestos a partir de nano y microestructuras de óxidos semiconductores y materiales poliméricos conductores es un objeto en creciente estudio para la comunidad científica. Uno de los polímeros conductores más utilizados es el Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato), PEDOT:PSS. Este polímero conductor ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones tales como electrodos transparentes⁸⁶⁻⁸⁸ y células solares híbridas.⁸⁹⁻⁹³ Estas células solares híbridas orgánicas-inorgánicas son las llamadas células solares de cuarta generación. Combinan en una misma capa la flexibilidad y bajo coste de las capas poliméricas conductoras, parte orgánica, con la estabilidad y propiedades de las nanoestructuras de materiales inorgánicos, con el fin de conseguir un aumento en la eficiencia de conversión de energía respecto a las de tercera generación, además de abaratar los costes.⁹⁴ En la literatura científica pueden encontrarse diversos trabajos en los que se han fabricado materiales compuestos a partir de PEDOT:PSS y nanoestructuras de diversos materiales tales como Si,⁹⁵ TiO_2 ⁹⁶ e incluso SnO_2 .⁹⁷ En estos esfuerzos se centra otro de los bloques de este trabajo de tesis doctoral, en el que se estudia la fabricación de un material compuesto a partir de nanoestructuras de SnO_2 , fabricadas en este mismo trabajo, y el polímero PEDOT:PSS, con el objetivo de

utilizarlo en aplicaciones en pasivación de superficies de Si y células solares híbridas.

1.2. Estanato de Litio (Li_2SnO_3)

Como se ha explicado previamente, los compuestos derivados del Sn presentan un elevado número de aplicaciones, entre las que destaca la fabricación de ánodos para baterías de tipo ion-Li.^{22, 98-100} Sin embargo, debido a las grandes cambios volumétricos que ocurren durante los procesos de carga y descarga, los ánodos resultan dañados lo que disminuye su capacidad y ciclabilidad.^{98-99, 101} Se observó que el LiO_2 , producido durante los procesos de carga y descarga, actuaba como una red que amortiguaba estos cambios de volumen, por lo que el interés de usar Li_2SnO_3 como material para la fabricación de los electrodos radicaba en que dentro de su estructura electrónica ya existían dominios de tipo LiO_2 antes de que se produjeran las reacciones electroquímicas.¹⁰² Otros autores también aseguran que mediante el uso de electrodos de Li_2SnO_3 se reduce el decaimiento de la capacidad con el tiempo que se observa en los electrodos de Sn puro.¹⁰³ Otros trabajos se centran en tratar de amortiguar los cambios volumétricos mediante la fabricación de materiales compuestos a partir de Li_2SnO_3 y derivados del C,¹⁰⁴ entre los que destaca el grafeno.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Por otro lado, el Li_2SnO_3 es conocido por ser un material prometedor en la realimentación de reactores nucleares de fusión.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ Otros autores han publicado que el Li_2SnO_3 exhibía mejores propiedades catalíticas que otros óxidos ternarios de Li, tales como Li_2MnO_3 , Li_2FeO_3 o Li_2ZnO_3 .¹¹⁰ Otra aplicación en la que destaca el Li_2SnO_3 es en la fabricación de materiales dieléctricos en el rango de las microondas.¹¹¹⁻¹¹³ Estos materiales resultan de gran interés en la actualidad debido al desarrollo en las comunicaciones móviles y sin cables, y son ampliamente utilizados en aplicaciones relacionadas con el radar y la navegación, por ejemplo.

El Li_2SnO_3 puede sinterizarse en dos formas: la fase a baja temperatura (LT) Li_2SnO_3 , fabricado a temperaturas inferiores a 800 °C, que pertenece al

grupo espacial C2/m y presenta parámetros de red $a=5.303 \text{ \AA}$, $b=9.174 \text{ \AA}$ y $c=10.019 \text{ \AA}$, $\beta \sim 100.042^\circ$,¹¹⁴⁻¹¹⁵ y la fase de alta temperatura (HT) Li_2SnO_3 , fabricado a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, que pertenece al grupo espacial C2/c y presenta parámetros de red $a=5.289 \text{ \AA}$, $b=9.187 \text{ \AA}$ y $c=10.060 \text{ \AA}$, $\beta \sim 100.348^\circ$.¹¹⁶ Ambas modificaciones presentan estructura monoclinica en la que los átomos de oxígeno forman un cubo distorsionado con posiciones octaédricas ocupadas por los cationes Li^+ y Sn^{4+} . En la Fig. 1.2 se muestra un esquema de la red cristalina del HT- Li_2SnO_3 creado con ayuda del software *Vesta*.

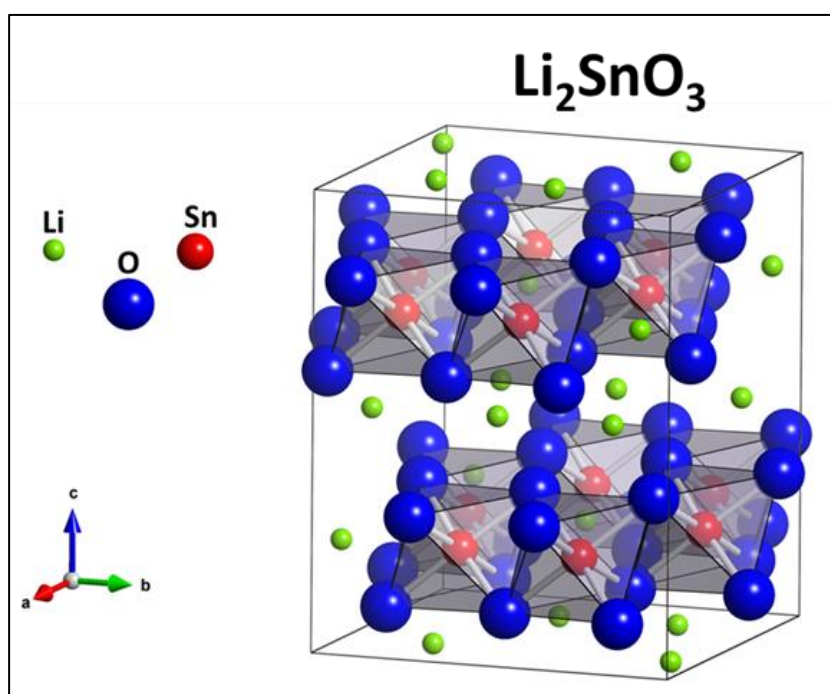


Figura 1.2. Modelo de la estructura cristalina monoclinica del HT- Li_2SnO_3 .

En general, a pesar de ser un material ampliamente utilizado en las aplicaciones anteriormente mencionadas, muchas propiedades físicas del Li_2SnO_3 son aún desconocidas y requieren de un estudio más detallado y profundo. Por ejemplo, los trabajos relacionados con la luminiscencia de ese material, tales como el de K. Moritani¹⁰⁹ son muy escasos. Otras propiedades importantes del Li_2SnO_3 , tales como su intervalo prohibido de energías, no se encuentran aún

claras, ya que tan solo existen algunos estudios teóricos con valores contradictorios entre 1.9 y 4 eV,¹¹⁷⁻¹¹⁸ pero no evidencias experimentales. Por otro lado, los trabajos en los que se estudia la fabricación de micro y nanoestructuras de Li_2SnO_3 y la posterior caracterización de sus propiedades físicas básicas, tampoco se encuentran en la literatura científica, a pesar de ser un material interesante en diversas aplicaciones en las que la reducción de tamaño juega un papel importante.

En este trabajo de tesis doctoral se han fabricado nano y microestructuras de Li_2SnO_3 y se han caracterizado algunas de sus propiedades físicas. Se ha observado además que la luminiscencia de algunas de estas estructuras es muy intensa, haciendo de las mismas posibles candidatos para la fabricación de diodos emisores de luz.

1.3. Objetivos y organización de la tesis

En este trabajo se han fabricado micro- y nanoestructuras de SnO_2 sin dopar y dopado con Cr, Li_2SnO_3 por el método vapor-sólido, así como *composites* de PEDOT:PSS y nanoestructuras de SnO_2 mediante spin-coating. Una vez fabricadas estas micro-, nanoestructuras y láminas compuestas se llevó a cabo la caracterización de algunas de sus propiedades físicas más importantes haciendo uso de técnicas de microscopía y espectroscopía, así como el estudio de algunas posibles aplicaciones. La morfología de las muestras en estudio fue analizada mediante técnicas de microscopía electrónica, concretamente, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se realizaron también medidas estructurales haciendo uso de las técnicas difracción de rayos-X (XRD), difracción de electrones retrodispersados en un SEM (EBSD), y espectroscopía Raman en un microscopio confocal. Las medidas composicionales se realizaron principalmente mediante dispersión de rayos-X en energías (EDS) en el interior de un SEM, si bien en algunos casos se recurrió a otras técnicas para la detección de elementos

concretos tales como espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) o técnicas como la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) y la fluorescencia de rayos-X (XRF). La caracterización de las propiedades ópticas de las muestras en estudio se realizó mediante las técnicas de catodoluminiscencia (CL) en el interior de un SEM y fotoluminiscencia (PL) en un microscopio confocal. Además, mediante la técnica de PL se analizó la posible aplicación de las microestructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ como posibles resonadores ópticos y guías de luz. El estudio de la estructura electrónica del SnO_2 sin dopar y dopado, así como el estudio del estado de oxidación de los elementos que forman las muestras, se llevó a cabo con medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) y espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS), ambas llevadas a cabo con una fuente de radiación sincrotrón. Por último, la capacidad pasivadora en superficies de Si de los materiales compuestos fabricados a partir del polímero conductor PEDOT:PSS y nanoestructuras de SnO_2 , se estudió haciendo uso de la técnica de imágenes de PL con medidas de fotoconductancia en estado cuasi estacionario (PL-QSSPC).

El primer objetivo de este trabajo de tesis doctoral es abordar el estudio de micro- y nanoestructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ y sus posibles aplicaciones como resonadores ópticos y guías de luz. El Cr fue elegido como dopante por tratarse de un ion ópticamente activo ampliamente utilizado en aplicaciones ópticas y optoelectrónicas como dopante en otros óxidos semiconductores, pero cuyo estudio como dopante en el SnO_2 estaba muy poco explotado. Las micro- y nanoestructuras fueron crecidas mediante el método vapor-sólido que consiste en tratamientos térmicos en diferentes atmósferas, en nuestro caso en presencia de un gas de arrastre, concretamente Ar. Se pretende avanzar en el control y la optimización de los parámetros de crecimiento, que dependen de los precursores empleados, para la fabricación de las micro- y nanoestructuras a partir del método de V-S, así como el avance en el conocimiento derivado del análisis de su morfología y la caracterización de sus propiedades estructurales,

composicionales y ópticas. Otra de las motivaciones de este trabajo es comprender el proceso de dopado con Cr y las modificaciones introducidas por el dopante en el material matriz. Igualmente, con esta tesis se pretende desarrollar el estudio de algunas posibles aplicaciones de las microestructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ como resonadores ópticos y guías de luz.

Otro de los objetivos centrales de este trabajo de tesis doctoral es el estudio de la fabricación y caracterización de las propiedades morfológicas, estructurales, composicionales y ópticas de nanoestructuras del compuesto ternario Li_2SnO_3 . A pesar de que son numerosos los trabajos que publican el uso del Li_2SnO_3 en aplicaciones de energía, sobre todo en electrodos para baterías de tipo *Li-ion*, es muy escaso el trabajo existente en torno a la fabricación de nanoestructuras de este material y la caracterización de sus propiedades físicas fundamentales.

Finalmente, se ha pretendido desarrollar una aplicación en dispositivos fotovoltaicos para las nanoestructuras crecidas durante el desarrollo de esta tesis doctoral. El desarrollo de esta última parte de la tesis se completó en el Institutt for Energiteknikk (IFE) en Kjeller, Noruega, durante mis estancias de investigación en ese centro, supervisadas por el Dr. Smagul Karazhanov. El objetivo fundamental de las estancias realizadas se centró en la fabricación de materiales compuestos, *composites*, a partir del polímero PEDOT:PSS y nanoestructuras de SnO_2 con el objetivo de pasivar superficies de Si. Las nanopartículas empleadas en algunos de estos *composites* se fabricaron por el método de hidrólisis en el Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas, bajo la dirección del Dr. Julio Ramírez Castellanos.

Los resultados, junto con su análisis, discusión y las conclusiones obtenidas, aparecen recogidas en este trabajo a lo largo de ocho capítulos, cuyo contenido se describe a continuación:

- En este primer capítulo se realiza una breve introducción de las propiedades de los materiales en estudio, el SnO_2 y el Li_2SnO_3 . Concretamente, se enfatizan sus propiedades fundamentales, el interés de las distintas morfologías y tamaños, así como el interés del dopado, la fabricación de *composites* híbridos y la repercusión de todos estos factores en sus aplicaciones fundamentales. En la última parte de este capítulo se describen los objetivos y la organización de la tesis.
- En la primera parte del capítulo 2 se presentan las muestras estudiadas, junto con la nomenclatura seguida a lo largo de este trabajo de tesis, así como los métodos de fabricación empleados. En la segunda parte del capítulo 2 se presenta un breve resumen del fundamento físico de las técnicas de caracterización utilizadas junto con las condiciones de medida empleadas.
- En el capítulo 3 se describe la fabricación de microtubos de SnO_2 dopados con Cr, partiendo de SnO_2 y Cr_2O_3 como precursores, así como su posterior caracterización morfológica, estructural y composicional haciendo uso de algunas de las técnicas descritas en el capítulo anterior. En este capítulo se presta especial atención a la comprensión de las modificaciones introducidas por el Cr como dopante en la red matriz del SnO_2 a nivel morfológico y estructural, principalmente, si bien las modificaciones en la estructura electrónica también son estudiadas.
- En el capítulo 4 se estudian las propiedades ópticas de microestructuras de SnO_2 dopadas con Cr, así como sus posibles aplicaciones como resonadores ópticos y guías de luz. La luminiscencia es estudiada mediante CL y PL. Mediante PL se estudia también la posible aplicación de estas microestructuras como cavidades resonantes, en las que se observan fenómenos resonantes de tipo *Fabry-Perot* (FP) y *Whispering Gallery Modes* (WGM), así como la convivencia de ambos en algunas

estructuras. Haciendo uso de PL también se estudia la capacidad de estas microestructuras para actuar como guías de luz.

- En el capítulo 5 se presentan los resultados relativos a la fabricación de nanoestructuras de SnO_2 dopadas con Cr, partiendo de Sn metálico y Cr_2O_3 como precursores, junto con su posterior caracterización morfológica, estructural, composicional y óptica. El objetivo de este estudio es comprender las modificaciones introducidas por el Cr como dopante a nivel morfológico y en las propiedades del SnO_2 . Se hace especial hincapié en la comprensión del mecanismo de dopado.
- En el capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos en la fabricación de nanoestructuras de Li_2SnO_3 , junto con su posterior caracterización morfológica, estructural, composicional y óptica. En este capítulo se presta especial atención a la caracterización de algunas propiedades físicas básicas de las nanoestructuras de Li_2SnO_3 puesto que es muy escaso el trabajo publicado al respecto. Se estudia tanto la morfología de las nanoestructuras fabricadas, junto con la estructura cristalina de las mismas mediante XRD, TEM y espectroscopía Raman, su composición química mediante EDS, EELS y XPS, y su respuesta luminiscente mediante CL y PL.
- El capítulo 7 se centra en la fabricación de un material compuesto para pasivar superficies de Si. Este material consiste en un *composite* formado por el polímero PEDOT:PSS y nanoestructuras de SnO_2 . En este capítulo se describen los procesos de fabricación y depósito mediante *spin-coating* de las capas activas del material compuesto, junto con los resultados experimentales de la pasivación de superficies de Si, para lo que se hace uso de la técnica PL-QSSPC. Además, se realiza también un estudio de las propiedades físicas de los *composites* mediante absorción óptica, EDS y espectroscopía Raman, junto con diversos métodos de optimización de

los mismos. Se realizó también una prueba de concepto con un modelo sencillo de célula solar híbrida orgánica/inorgánica.

- Por último, en el capítulo 8 de esta memoria de tesis doctoral, se recogen las principales conclusiones extraídas de los resultados experimentales expuestos en cada uno de los capítulos.
- En el anexo de Referencias se encuentra recogida la bibliografía utilizada a lo largo de este trabajo de tesis doctoral.

2

Técnicas

Experimentales

2.1. Muestras estudiadas

En este trabajo de tesis doctoral se han estudiado varios tipos de muestras organizadas en dos bloques: En un primer bloque, se han investigado micro- y nanoestructuras de SnO_2 sin dopar y dopado con Cr y nano- y microestructuras de Li_2SnO_3 , todas ellas crecidas por el método vapor-sólido (VS). El estudio de estas micro y nanoestructuras se realizará en capítulos separados en función de las diferentes morfologías obtenidas y los distintos dopados, a saber: microtubos y microvarillas sin dopar y dopados con Cr, nanohilos sin dopar y dopados con Cr, y nano- y microestructuras de Li_2SnO_3 .

El segundo bloque de muestras lo forman materiales compuestos (*composites*) formados por una matriz polimérica y nanoestructuras de SnO_2 , ya sean nanohilos o nanopartículas, depositados en forma de láminas delgadas sobre sustratos de silicio. Estas láminas delgadas compuestas de material híbrido orgánico-inorgánico han sido estudiadas para aplicaciones de pasivación en dispositivos basados en silicio, como las células solares híbridas.

2.1.1. Micro- y nanoestructuras de SnO_2 y Li_2SnO_3 sintetizadas mediante el método VS

Las muestras de este primer bloque, se han sintetizado mediante una variante del método Vapor-Sólido desarrollado en el grupo de investigación UCM “Física de Nanomateriales Electrónicos”, con el que se han obtenido estructuras alargadas en forma de hilos, tubos, varillas, cintas, placas, etc., de diversos óxidos semiconductores.^{69, 74-75, 119-121} Para fabricar las muestras se han utilizado distintos precursores y tratamientos térmicos dependiendo de las morfologías, tamaños y dopados deseados, como analizaremos más adelante en los capítulos correspondientes. Los precursores utilizados en este trabajo han sido Sn metálico (Aldrich, 99.8%), SnO_2 (Sigma Aldrich, 99.9%), Cr_2O_3 (Sigma Aldrich 99,9%) y Li_2CO_3 (Labkem, 99.0 %).

En el caso de la fabricación de estructuras de tamaños micrométricos (tubos y varillas) de SnO_2 puro, el precursor que se ha utilizado es el SnO_2 . Para dopar estas microestructuras con Cr, se ha añadido también el Cr_2O_3 formando una mezcla precursora, en un molino mecánico, junto con los polvos de SnO_2 . En estas muestras dopadas con Cr se utilizaron tres concentraciones diferentes de Cr_2O_3 en la mezcla inicial de material precursor: 2, 5 y 10% en peso de Cr_2O_3 .

En la fabricación de estructuras de tamaños más reducidos (nanohilos, boomerangs, nanocintas, etc.) de SnO_2 puro se utilizó como precursor estaño metálico, y cuando se quiso dopar con Cr se usó de nuevo el Cr_2O_3 en mezclas controladas. De forma análoga a las estructuras anteriores, en el caso de las muestras dopadas con Cr se emplearon, de nuevo, tres porcentajes de Cr_2O_3 en la mezcla inicial, al 2, 5 y 10% en peso.

Para la fabricación de estructuras de Li_2SnO_3 se preparó una mezcla de polvos precursores de Sn metálico y de Li_2CO_3 . Se estudiaron tres concentraciones iniciales de Li_2CO_3 : 2, 5 y 10% en peso.

El método de crecimiento utilizado en la fabricación de todas estas micro- y nanoestructuras es el método conocido como Vapor-Sólido. Se trata de un método de evaporación-condensación que funciona sin necesidad de catalizadores. Para poder entender mejor el método, empezaremos describiendo el proceso desde el principio. En el caso de las muestras dopadas, el primer paso consiste en mezclar los polvos de los materiales precursores en un molino Retsh S100 de bolas de ágata de 20mm para homogeneizar la mezcla y reducir el tamaño de grano. Los molidos se realizan durante 5 h a 180 r.p.m. Una vez obtenido el polvo precursor, ya sea constituido por un material puro o una mezcla, fabricamos una pastilla, introduciendo este material en un troquel de acero al que sometemos a presiones de en torno a 2 t en una prensa hidráulica Mega KP-30A. Las pastillas fabricadas presentan un diámetro de unos 7 mm y un grosor de entre 1-3 mm. Una vez fabricadas las pastillas, se introducen en un horno sobre una barquilla de alúmina, para realizar los tratamientos térmicos. Los hornos que se han utilizado en este trabajo de tesis han sido, dependiendo de la temperatura final del tratamiento elegido, un horno de tipo mufla Carbolite RHF 1500, que permite alcanzar los 1500 °C y un horno de tipo tubular CHESA 4800 en el que hay que emplear un tubo de cuarzo para introducir la muestra, que permite alcanzar los 1000 °C. Una vez introducidas las muestras en el horno en presencia de un flujo controlado de un gas inerte, estas se someten a distintos tratamientos térmicos, que dependen de los precursores y del tamaño de estructuras que se desean obtener. En nuestro caso, el gas utilizado es Argón, y los flujos de 0,8 y 1,5 l/min, dependiendo de las muestras que se deseen fabricar.

Según va aumentando la temperatura en el interior del horno, va formándose una atmósfera sobresaturada sobre la pastilla como consecuencia de la descomposición y sublimación del material precursor. El flujo de Ar favorece la creación de esta atmósfera sobresaturada, así como el arrastre de las partículas evaporadas a otras zonas de la pastilla, que actúa simultáneamente como fuente de material y como sustrato de crecimiento. Este hecho, favorece notablemente el

crecimiento de estructuras, puesto que se evita el desacople entre los distintos parámetros de red que se produce cuando un material crece sobre otro diferente. Otra ventaja de este método de crecimiento es la ausencia de catalizadores, que pueden incorporarse como impurezas no deseadas a las nanoestructuras y aumentan la complejidad del proceso de síntesis. En la Fig. 2.1. se muestra un esquema del proceso.

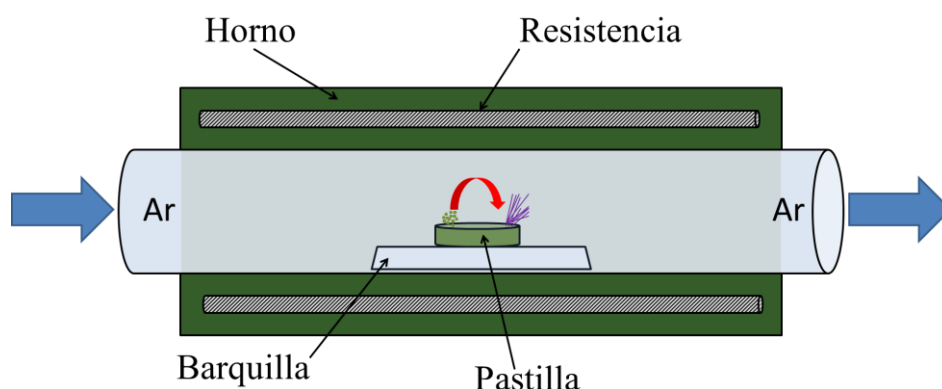


Figura 2.1. Esquema del proceso de vapor-sólido en el interior de un horno tubular.

Los tratamientos térmicos que se han realizado durante la fabricación de las muestras, han sido tratamientos térmicos simples formados por tres segmentos:

- Rampa lineal de subida hasta la temperatura deseada.
- Meseta (la temperatura se mantiene a la temperatura deseada el tiempo deseado) caracterizada por los parámetros temperatura (T , °C) y tiempo (t , h).
- Descenso libre, es decir, el horno vuelve a temperatura ambiente apagando las resistencias.

Dependiendo del precursor utilizado, las temperaturas y duración de los tratamientos han sido diferentes, como se recoge en la Fig. 2.2.

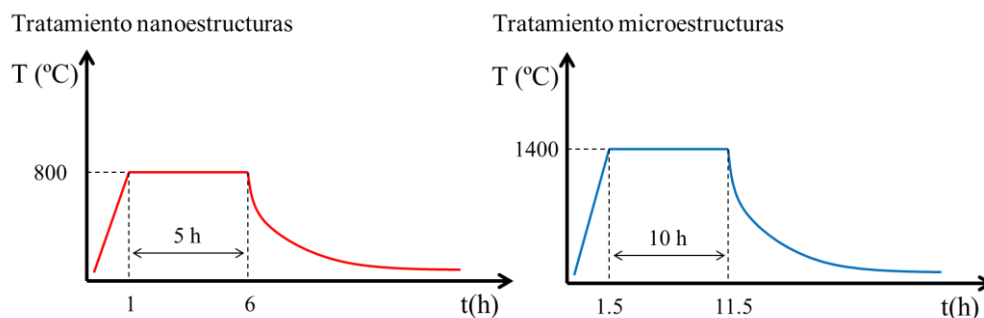


Figura 2.2. Esquema de los tratamientos térmicos utilizados en la fabricación de estructuras alargadas de a) tamaño nanométrico y de b) tamaño micrométrico.

Cuando se utilizó óxido de estaño como precursor, los tratamientos más eficaces para el crecimiento de microestructuras fueron de 10 h a una temperatura de 1350-1400°C. Sin embargo, en las muestras crecidas a partir de estaño metálico, los tratamientos térmicos más eficaces fueron de entre 1-5 h a temperaturas de entre 600-900°C.

En la Tabla 2.1 se recoge la lista de los distintos tratamientos térmicos utilizados en la fabricación de micro- y nanoestructuras de SnO₂ puro y dopado.

Tabla 2.1: Resumen de los distintos tratamientos utilizados en función de los precursores, temperatura, duración y flujo de gas utilizado.

| Tratamiento | SnO ₂ | SnO ₂ +Cr ₂ O ₃ | Sn | Sn+Cr ₂ O ₃ | Sn+Li ₂ CO ₃ |
|----------------------|------------------|--|---------|-----------------------------------|------------------------------------|
| T(°C) | 1400 | 1350-1500 | 600-900 | 800 | 700, 800, 900 |
| t(h) | 2.5-10 | 10 | 1-10 | 5 | 2-10 |
| Flujo (l/min) | 1-2 | 1.5 | 0.5-1.5 | 0,8 | 0.5-1.5 |

2.1.2. Materiales compuestos con aplicaciones en pasivación

Las muestras que forman este bloque se fabricaron dentro del marco de colaboración del Grupo de investigación UCM “Fisca de Nanomateriales Electrónicos” con María Taeño y el Prof. Julio Ramírez (Departamento de

Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM) y el Dr. Smagul Karazhanov del *Solar Department* del *Institutt for Energiteknikk* (IFE), situado en Kjeller (Noruega), en el que realicé varias estancias largas de investigación por un total de siete meses de duración.

La fabricación de los materiales compuestos (*composites*) que forman este bloque presenta dos fases: en primer lugar el método de fabricación de los mismos en dispersión líquida, y en segundo lugar su depósito como lámina delgada sobre distintas obleas de silicio con el fin último de estudiar sus propiedades pasivantes. Como es conocido, los *composites* son el resultado de mezclar dos materiales, uno que actúa como matriz y otro material, o refuerzo, que se introduce en el anterior, con la finalidad de mejorar alguna o varias de las propiedades del material matriz. En esta tesis se trabajó con distintos tipos de *composites*, sin embargo, en todos ellos se utilizó como matriz el polímero conductor tipo-p PEDOT: PSS comercial (Sigma Aldrich, 1.1% en H₂O). Dentro de esta matriz, se introdujeron como refuerzo nanohilos y nanopartículas de SnO₂. Los nanohilos, se obtuvieron por el método VS descrito con anterioridad, mientras que las nanopartículas se fabricaron mediante un método de química suave, basado en la hidrólisis de un precursor determinado, en nuestro caso SnCl₂·2 H₂O, el cual se disuelve en agua destilada. A continuación, se añaden aproximadamente 100 ml de agua destilada y se coloca en una placa calefactora, con agitación constante, manteniendo la temperatura entre 100 y 110°C. El producto deseado sólo se obtiene en medio básico, por lo tanto, para neutralizar la disolución ácida, debida a la presencia de cloruros, se emplea un agente neutralizante, Li₂CO₃ en nuestro caso. Una vez alcanzado el pH deseado, se deja que la reacción transcurra hasta que cese la hidrólisis (\approx 2 horas).

Las características de las obleas de silicio (Topsil Semiconductor Materials), fabricadas por el método Czochralski (CZ), empleadas durante este estudio aparecen recogidas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Características de las distintas obleas de Si empleadas para la realización de este estudio.

| Tipo | p | n |
|--|---------|---------|
| Método crecimiento | CZ | CZ |
| Resistividad (Ω cm) | 1-1.5 | 1-3 |
| Dopante | Boro | Fósforo |
| Orientación | (100) | (100) |
| Espesor (μm) | 185-215 | 275-325 |

El primer paso a realizar consistió en el depósito de una capa de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) en una de las caras de las obleas. Este proceso se llevó a cabo mediante la técnica de pulverización catódica o *sputtering* en un equipo Oxford Instruments plasmalab 133. Una vez depositada esta capa en las obleas, posteriormente se procedió al corte de las mismas en 4 partes simétricas, con ayuda de un láser de corte en un equipo Rofin RSM 20E/SHG, lo que nos permitía trabajar con cuartos de oblea, que son más manejables y disminuían la cantidad de material de prueba. El siguiente paso consistió en realizar una disolución en la que las nanoestructuras de SnO₂ deseadas se añadieron al PEDOT: PSS, que se encuentra en disolución acuosa (1.1% en H₂O) en su forma comercial. Se trabajó con distintas concentraciones en peso de las nanoestructuras, y una vez preparada la disolución se procedió a su homogeneización por medio de ultrasonidos. Una vez homogeneizada la disolución se procedió al depósito de la capa de material compuesto sobre la cara sin tratar de las obleas de Si pulido. Para depositar las capas de *composites* se hizo uso de la técnica de depósito por centrifugación o *spin-coating*. Esta técnica se utiliza para el depósito de láminas delgadas en distintas superficies mediante la rotación de un plato donde se coloca la muestra que hace de sustrato aplicando sobre el mismo una cantidad controlada de solución líquida precursora. Se trata

de una técnica ampliamente utilizada, aunque sin embargo, llegar a un buen control del depósito no siempre es sencillo. Una vez optimizados, los parámetros utilizados en las diferentes etapas del proceso de depósito se indican en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Parámetros utilizados durante las distintas etapas del proceso de depósito de láminas compuestas.

| Paso | 1 | 2 | 3 |
|--------------------|--------|---------------|--------|
| Objetivo | Inicio | Recubrimiento | Secado |
| Velocidad (r.p.m.) | 500 | 3000 | 4000 |
| Tiempo (s) | 2 | 30 | 40 |

El espesor promedio de la lámina de material compuesto depositada sobre silicio, medido con ayuda de un perfilómetro Alpha-Step, es de ~120 nm. Una vez depositadas las capas del material compuesto orgánico-inorgánico, se procedió a un tratamiento térmico de secado, con el fin de evaporar el agua presente en la disolución. El tratamiento térmico se llevó a cabo a 120°C durante 20 minutos en una placa calefactora. Además también se estudió la influencia de usar etilenglicol (EG) como medio dispersante en la disolución y de isopropanol (IPA) para estudiar las propiedades hidrófilas de la superficie de Si pulido y lavado, como se explicará en el capítulo correspondiente.

2.1.3. Nomenclatura

Para facilitar la identificación de las muestras a lo largo de la tesis, se utilizarán dos nomenclaturas dependiendo de si nos referimos a las muestras del primer bloque o del segundo. En el caso del primer bloque de micro- y nanoestructuras de SnO₂ puro y dopado y de Li₂SnO₃, la nomenclatura que se va a seguir en este trabajo consta de tres partes:

- Una primera parte que indica el tipo de estructura (“MT” para microtubos y microvarillas, “NW” para nanohilos y “NE” para nanoestructuras con otras morfologías.
- Una segunda parte que indica el dopado en % en peso del precursor usado para dopar (SnO_2 si la muestra es pura, CrX , siendo X el % en peso del precursor de Cr (Cr_2O_3) y LiX , siendo X el % en peso del precursor de Li (Li_2CO_3).
- Una tercera parte que indica el tratamiento térmico con el que la muestra ha sido fabricada, añadiendo al final el sufijo “T(°C)-t(h)”. Veamos algunos ejemplos que ayuden a la comprensión de la nomenclatura correspondiente al primer bloque de muestras:

- **“MT-SnO₂-1350-10h”**: Corresponde a una muestra de microtubos de SnO_2 puro crecidos a 1350°C durante 10h.
- **“NW-Cr5-800-1h”**: Corresponde a una muestra de nanohilos de SnO_2 fabricados empleando un precursor con Cr_2O_3 al 5% en peso, crecidos a 800°C durante 1h.
- **“NE-Li10-900-5h”**: Corresponde a una muestra de nanoestructuras de Li_2SnO_3 fabricadas a partir de un 10% en peso de Li_2CO_3 , crecidas a 900°C durante 5h.

En el caso del segundo bloque de muestras la nomenclatura se explica mediante el siguiente código: las muestras que sólo están formadas por una capa de PEDOT: PSS puro sobre la oblea llevarán la letra “P” al inicio del nombre asignado, en las muestras que contienen nanohilos empezaran con el prefijo “NW” y las que contengan nanopartículas llevarán el prefijo “Np”, seguido por el código “Sn” correspondiente al material de refuerzo, es decir, el SnO_2 , y a continuación se añadirá un número correspondiente a la concentración en peso de nanoestructuras añadidas a la disolución de PEDOT: PSS (0.25 para el 0.25% en peso, 0.5 para el 0.5% en peso, 1 para el 1% en peso, y así sucesivamente), y por

último se añadirá una “n” o una “p” dependiendo si la oblea de Si sobre la que está depositada la capa pasivadora sea tipo-n o tipo-p. Veamos algunos ejemplos clarificadores de esta nomenclatura:

- **PEDOT-p:** Corresponde a una oblea tipo-p de Si con una capa depositada de PEDOT: PSS puro.
- **NW-Sn0.25-n:** Corresponde a una oblea tipo-n de Si con una capa depositada de *composite* que contiene un 0.25% en peso de nanohilos de SnO₂.
- **Np-Sn1-p:** Corresponde a una oblea tipo-p de Si con una capa depositada de *composite* que contiene un 1% en peso de nanopartículas de SnO₂.

2.2. Técnicas de caracterización

Con el fin de caracterizar distintas propiedades de las muestras estudiadas durante la realización de esta tesis doctoral, se han utilizado las técnicas de caracterización que van a ser brevemente explicadas en esta sección. Para llevar a cabo la caracterización morfológica de las muestras, se han utilizado la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), en el modo de electrones secundarios (SE, *Secondary Electrons*), y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*). Para llevar a cabo el análisis composicional, las técnicas utilizadas han sido espectroscopía de dispersión en energía de Rayos-X (EDS, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS, *Energy Electron Loss Spectroscopy*) y la Fluorescencia de Rayos-X (XRF, *X-Ray Fluorescence*). La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) y la Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS, *X-Ray Absorption Spectroscopy*) han servido, además de para obtener información composicional, para caracterizar las propiedades electrónicas de superficie. En cuanto al análisis

estructural, las técnicas utilizadas han sido Difracción de electrones retrodispersados (EBSD, *Electron Backscatter Diffraction*), Difracción de Rayos-X (XRD, *X-Ray Diffraction*), microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución (HRTEM *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), la difracción de electrones de área seleccionada (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*) y la Espectroscopía Raman. Para la caracterización óptica, nos hemos servido de la técnica de Catodoluminiscencia (CL) y la Fotoluminiscencia (PL, *Photoluminescence*). Las medidas de Espectroscopía Raman y PL se han llevado a cabo en un microscopio óptico confocal. Las medidas de absorción óptica se llevaron a cabo mediante la técnica con el mismo nombre en un Espectrofotómetro Vis-UV. Por último, las medidas de tiempos de vida media se llevaron a cabo mediante la técnica de fotoluminiscencia asociada a fotoconductancia en estado cuasi estacionario (QSSPC-PL, *Quasi Steady State Photo Conductance-Photoluminescence*).

2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido (SEM), forma imágenes topográficas de alta resolución a partir de los electrones generados como consecuencia de la interacción de un haz de electrones con la muestra. Esta interacción existente entre el haz de electrones acelerado dentro del SEM y la muestra da lugar a distintos procesos de dispersión, elásticos e inelásticos, que a su vez dan lugar a la emisión de distintos tipos de señales: electrones secundarios (SE, *Secondary Electrons*), electrones Auger, electrones retrodispersados, Rayos-X y catodoluminiscencia. Además otra parte de los electrones provenientes del haz, son absorbidos por la muestra, generando una corriente. Estos procesos aparecen esquematizados en la Fig. 2.3.

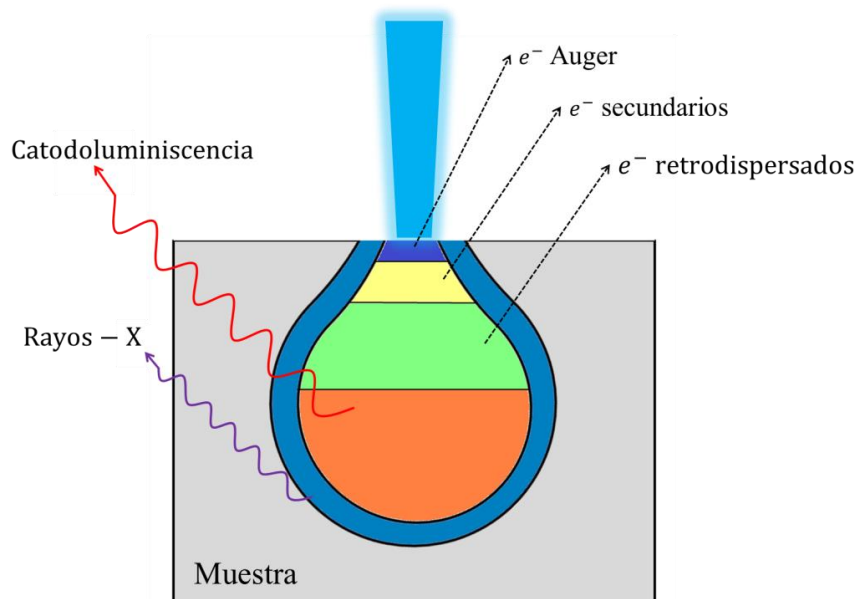


Figura 2.3. Distintos procesos de interacción del haz de electrones con la muestra con los distintos volúmenes de generación.

El SEM utiliza, para formar la imagen, un tipo de electrones emitidos por la muestra y conocidos como electrones secundarios que son fruto de la interacción inelástica con bajas energías (< 50 eV) entre el haz de electrones y la muestra, y que proceden de un volumen muy cercano a la superficie de la muestra (entre 1 y 5nm en metales y un orden de magnitud superior en el caso de aislantes) otorgando de esta manera información topográfica de la misma.

En nuestro caso, el cañón de electrones extrae los electrones del filamento de tungsteno por efecto termiónico, si bien existen otros materiales y otros mecanismos de generación de electrones, y son acelerados debido a la diferencia de potencial existente en la columna (entre 0.1 y 30 kV). Mediante el uso de las lentes electromagnéticas condensadoras, el haz es enfocado hasta adquirir el diámetro adecuado, llegando por último a unas bobinas deflectoras que desvían el haz permitiendo el control del barrido del haz por la superficie de la muestra. Los SE provenientes de la muestra, son acelerados hacia un detector formado por un centelleador que emite fotones proporcionalmente al número de SE que impactan

en él. Este centelleador está conectado a un fotomultiplicador (PM) a través de una guía de ondas. De esta manera, el fotomultiplicador convierte esta señal luminosa en señal eléctrica para formar la imagen. La sincronización entre el sistema de barrido y el sistema de detección permite adquirir imágenes de alta resolución (varía entre unos pocos nm y decenas de nm en función de la muestra y las condiciones de trabajo). El sistema trabaja en condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6}$ torr). En la Fig. 2.4 se muestra un esquema del funcionamiento de un SEM con las distintas partes que lo forman.

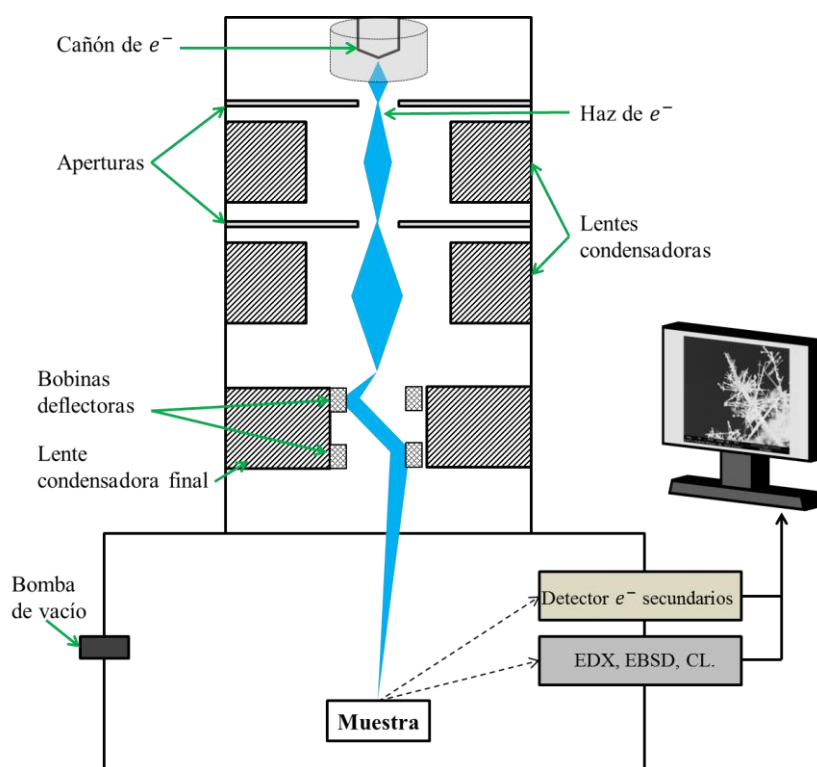


Figura 2.4. Esquema del funcionamiento de un SEM.

Utilizando los detectores adecuados, un SEM es una herramienta muy versátil que permite observar otros fenómenos producidos por la interacción haz-muestra. Algunos de ellos han sido utilizados durante este trabajo y serán explicados a lo largo de este capítulo.

Los SEM utilizados durante esta tesis han sido un Leica 440Stereoscan, un HITACHI S-2500 y un FEI Inspect S.

2.2.2. Catodoluminiscencia

La catodoluminiscencia (CL) es otro de los fenómenos físicos que se pueden producir como consecuencia de la interacción entre el haz de electrones y la muestra en un SEM. Este fenómeno consiste en la emisión de fotones al excitar un material mediante un haz de electrones. El rango de longitudes de onda de los fotones emitidos va desde el infrarrojo (IR) al ultravioleta (UV) pasando por el visible. El fenómeno de la catodoluminiscencia se produce cuando en una muestra semiconductora o aislante los electrones de la banda de valencia (BV) son excitados hasta la banda de conducción (BC), generando miles de pares electrón-hueco. Estos pares electrón-hueco pueden recombinarse de manera radiativa dando lugar a la emisión de luz, o mediante procesos no radiativos. La recombinación radiativa de estos pares electrón-hueco es la que da lugar a la señal de catodoluminiscencia. Dentro de las recombinaciones radiativas, puede distinguirse entre procesos intrínsecos, cuando las transiciones son del tipo banda a banda, o procesos extrínsecos, cuando las transiciones se producen con la participación de, al menos, un nivel dentro del intervalo de energías prohibidas procedentes de la presencia de dopantes o defectos. Las transiciones banda a banda, dan información acerca del intervalo de energías prohibidas del material, dando lugar a un espectro de emisión cuyo máximo está centrado en la energía de dicho intervalo. Las transiciones extrínsecas, por su parte, están relacionadas con niveles asociados a defectos o impurezas que pueden ser introducidas intencionadamente (como los dopantes) o no. Los defectos ya sean nativos o extrínsecos introducen niveles dentro del intervalo de energías prohibidas desde los que los pares electrón-hueco pueden recombinarse emitiendo fotones con una energía menor a la del intervalo de energías prohibidas. La energía de los fotones emergentes, por tanto, nos dará información de la naturaleza y la estructura de

defectos del material, así como de las modificaciones introducidas por los dopantes. En la Fig. 2.5. se muestran los principales procesos involucrados en la señal de CL.

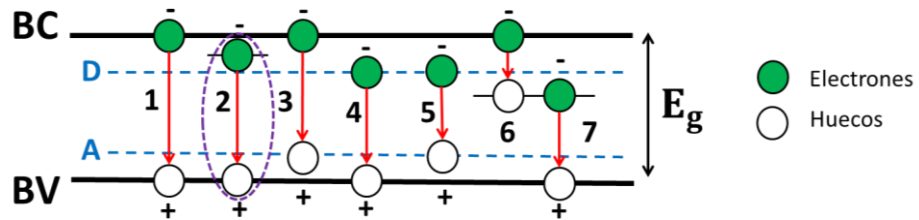


Figura 2.5. Esquema de los procesos implicados en el fenómeno de CL: (1) Transición banda-banda. (2) Transición excitónica. (3) Transición banda de conducción-nivel aceptor (A). (4) Transición nivel donador (D)-banda de valencia. (5) Transición donador-aceptor. (6) Transición BC-nivel profundo (NP). (7) Transición de un NP-BV.

Estas transiciones suelen generar bandas anchas, aunque existen excepciones como son las transiciones intraiónicas de los metales de transición y las tierras raras, que generan emisiones muy estrechas e intensas, como veremos en alguno de los espectros de esta tesis. Las transiciones a través de defectos nativos son muy importantes en el caso de los óxidos semiconductores, en los que su emisión luminiscente suele estar asociada a vacantes de oxígeno, como ocurre en el material en el que se centra esta tesis, el SnO_2 .

La resolución espacial de esta técnica está directamente relacionada con el volumen de generación de pares electrón-hueco. La forma de este volumen depende de Z , siendo aproximadamente esférica para $15 < Z < 40$ y semiesférica para $Z > 40$. La dimensión vertical de este volumen, conocida como *Rango de Gruen* (R_G), puede calcularse mediante la fórmula de Kanaya-Okayama:¹²²

$$R_G = \frac{0.0276A}{\rho Z^{\frac{8}{9}}} E_b^{\frac{5}{3}} (\mu\text{m})$$

donde A es el peso atómico en g/mol, ρ es la densidad en g/cm^3 , Z es el número atómico y E_b es la energía del haz de electrones en keV. Dado que las medidas de CL se han tomado con una energía del haz de 20 keV, el rango de Gruen para el SnO_2 es de aproximadamente $R_G = 2.73 \mu\text{m}$.

La señal de CL depende de diversos factores, como la energía del haz de electrones incidente, los defectos del material, la estructura electrónica, la orientación cristalina y la temperatura, entre otros, por lo que tendrán que tenerse en cuenta durante el análisis de las medidas. De estos factores, la temperatura es uno a tener muy en cuenta. A temperatura ambiente, las transiciones radiativas compiten con las no radiativas en las que intervienen fonones. Al disminuir la temperatura, las contribuciones asociadas a fonones disminuyen también, con lo que la emisión de CL suele ser más intensa y estrecha. Para poder realizar medidas a baja temperatura se dispone de un sistema formado por una termorresistencia, un termopar y un circuito de enfriamiento mediante nitrógeno líquido y N_2 gas que permite trabajar entre 80 y 300 K.

Para la adquisición de los espectros de CL, la luz procedente de la muestra es recogida por una guía de luz desde la ventana del SEM hasta una cámara CCD Hamamatsu PMA-12, con un rango espectral de detección desde 200 a 950 nm. Esta cámara está comunicada directamente con el software de adquisición de datos.

2.2.3. Dispersión de Rayos-X en Energías en el SEM

La dispersión de Rayos-X en energías (EDS) consiste en la detección de los Rayos-X emitidos por la muestra al ser bombardeada con el haz de electrones acelerados provenientes del SEM. Cuando uno de los electrones provenientes de una capa profunda es excitado, deja vacante un hueco, que será reemplazado por

otro electrón de una capa más superficial liberando el incremento de energía en forma de un fotón de Rayos-X, con el fin de que el átomo vuelva a su estado fundamental. Las energías de estas desexcitaciones son muy concretas y características de cada elemento químico. De hecho, las energías a las que aparecen estas transiciones son la huella de cada elemento y su intensidad es proporcional a la concentración de dicho elemento en el material, por lo que con esta técnica obtenemos información composicional. En la Fig. 2.6 aparece un esquema del proceso de emisión de Rayos-X.

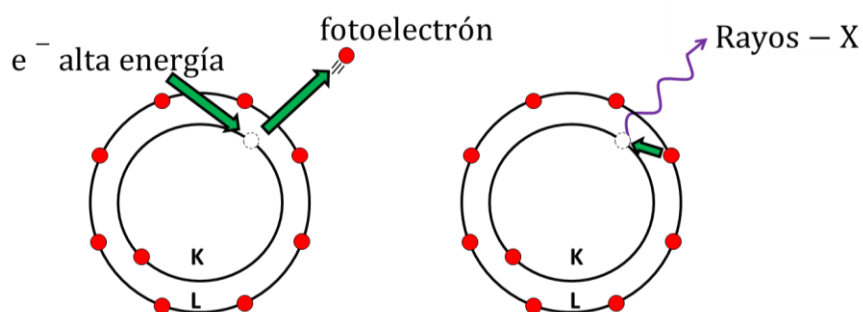


Figura 2.6. Esquema del proceso de emisión de rayos-X.

Para poder recoger la señal de Rayos-X se dispone de un detector XFlash 4010 acoplado al SEM Leica 440 Stereoscan. Este detector está acoplado a un sistema de adquisición de datos en el que están almacenadas las energías de desexcitación correspondientes a cada elemento y en el que se realizan las correcciones necesarias. Estas correcciones se conocen bajo las siglas “ZAF” en las que se tienen en cuenta la influencia del número atómico (Z), los efectos de autoabsorción de Rayos-X y la fluorescencia. Además, es necesario también, para una buena cuantificación de los elementos en estudio, corregir la radiación de fondo llamada “Bremsstrahlung”, producida como consecuencia de la deceleración de los electrones del haz al colisionar con la muestra. Además de adquirir espectros con los que analizar la composición química, el sistema también es capaz de sincronizar el barrido del SEM con el detector de Rayos-X y así formar imágenes de la distribución espacial de los elementos, conocidas como

mapas composicionales. El detector no es capaz de detectar los Rayos-X de baja energía, por lo que las transiciones de los elementos con $Z < 4$ no son detectables. Dado que las medidas de EDS se han tomado con una energía del haz de unos 18 keV, el rango de Gruen para el SnO_2 es de aproximadamente $R_G = 2,29 \mu\text{m}$.

2.2.4. Difracción de Electrones Retrodispersados

La difracción de electrones retrodispersados (EBSD) es una técnica de caracterización estructural empleada para la identificación de fases y direcciones cristalinas a partir del estudio de los patrones generados por la difracción de los electrones retrodispersados (BSE, *Backscattered Electrons*).¹²³ Los BSE son electrones procedentes del haz acelerado de un SEM que han sido dispersados elásticamente al colisionar con un pequeño volumen de la superficie de la muestra (de entre 20-30nm de profundidad). La muestra se dispone dentro de la cámara de un SEM de tal forma que la normal a la superficie forme aproximadamente unos 70° con el haz de electrones primario. Los BSE son difractados por los planos de la red cristalina, generando interferencias constructivas y destructivas, que forman un cono de difracción cuyo eje es paralelo a la dirección normal del plano cristalino difractante. Su ángulo θ viene dado por la ley de Bragg:

$$n\lambda_{e^-} = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl})$$

Donde n es un número entero, λ_{e^-} es la longitud de onda de los electrones incidentes, d_{hkl} es la distancia entre los planos de difracción con índices de Miller (h, k, l) y θ_{hkl} es el ángulo de difracción correspondiente.

El detector de EBSD, acoplado al SEM-FEI Inspect S está formado por un centelleador y una cámara CCD. El propio sistema se encarga de detectar y registrar las imágenes que se forman como consecuencia de las intersecciones de los conos de difracción con la pantalla, dando lugar a las líneas de Kikuchi. Estas líneas son propias de cada material, y pueden usarse para identificar la fase y la

orientación cristalina de la superficie de la muestra. Todo el proceso de identificación de las líneas se realiza a través del software QUANTAX CrystAlign. Este programa produce directamente la figura de polos en tiempo real de la muestra analizada. Cada uno de los polos que aparecen en esta figura corresponde a un plano de difracción o punto de la red recíproca. La orientación cristalina puede obtenerse a partir de la proyección estereográfica de la figura de polos, usando como eje de zona la dirección normal a la superficie de la muestra. Aquel polo que pase por el centro de la proyección estereográfica corresponderá con el plano cristalino paralelo a la superficie de la muestra. Para poder obtener buenos resultados con esta técnica, es necesario disponer de muestras con superficies muy pulidas y limpias. En la Fig. 2.7 se muestra un esquema del sistema experimental de detección de electrones retrodispersados montado en el interior de un SEM.

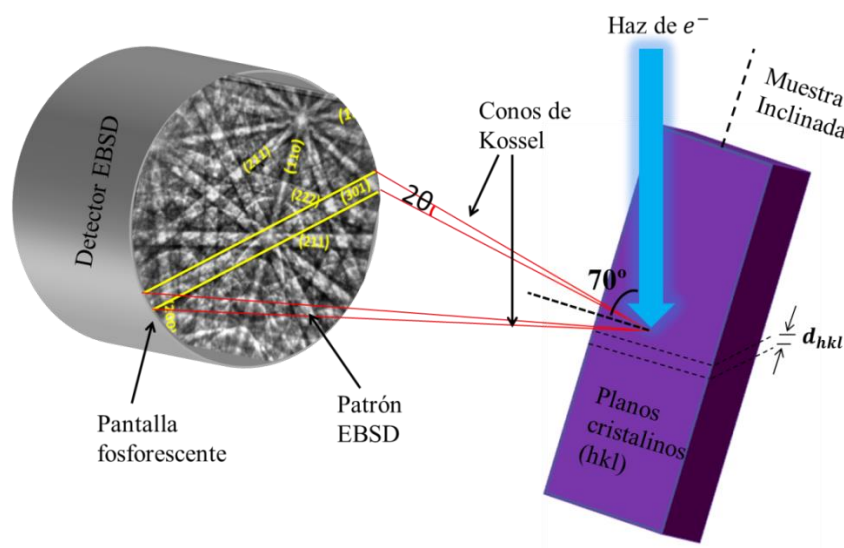


Figura 2.7. Esquema del sistema de detección de electrones retrodispersados.

Las medidas de EBSD realizadas en este trabajo se llevaron a cabo sobre microestructuras tubulares de SnO_2 que presentaban una gran calidad cristalina y caras muy lisas y regulares de forma que eran un candidato ideal a la hora de ser caracterizadas mediante esta técnica. Además, para poder llevar a cabo estas

medidas con la mayor precisión posible, las microestructuras tubulares se depositaron sobre un sustrato de Si con el fin de que estuvieran colocadas con su superficie superior lo más paralela posible al sustrato.

2.2.5. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL: *Photoluminescence*) es un fenómeno físico que consiste en la emisión de luz como resultado de la excitación de un material con un haz de fotones. La señal de PL se produce cuando un par electrón-hueco fotogenerado se recombina de forma radiativa. La fotoluminiscencia como técnica de caracterización, estudia esta emisión de luz por parte de un material. De forma análoga a la catodoluminiscencia, estudia las recombinaciones radiativas (extrínsecas e intrínsecas) de materiales semiconductores y aislantes. La posibilidad de analizar muestras disponiendo de ambas técnicas de luminiscencia puede ser de gran ayuda, puesto que las diferencias producidas como consecuencia de la distinta excitación de centros luminiscentes pueden arrojar información relevante a la hora de comprender el origen de estos procesos radiativos. En la PL la energía de los fotones utilizados para excitar la muestra es del orden de los eV. De esta manera, seleccionando la longitud de onda de excitación podemos ir estudiando las distintas transiciones que tienen lugar, lo que puede ayudar a comprender su origen. Para poder obtener un espectro de PL, es necesario que el material absorba la luz incidente. Cuando la energía de excitación de la luz incidente es superior al intervalo de energías prohibidas del material, la probabilidad de absorber la luz será mayor.

En este trabajo de tesis se estudian espectros de emisión (se fija la longitud de onda de excitación y se recoge toda la luz fotogenerada) usando un láser de He-Cd de 325nm, en un microscopio confocal Horiba Jobin Yvon LabRam HR800. Un microscopio confocal es un microscopio óptico en el que se ha introducido un diafragma (*pinhole confocal*) en el punto focal imagen, que impide el paso de luz proveniente de cualquier punto que no sea el punto focal

objeto. Esto permite obtener mejores imágenes que un microscopio óptico convencional y la posibilidad de obtener imágenes ópticas con información en profundidad. La luz emitida por la muestra es recogida por una cámara CCD Synapse 354308 en un rango de longitudes de onda entre 340 y 1100 nm. Los espectros de PL adquiridos en esta configuración poseen resolución espacial micrométrica. Las medidas se han tomado a temperatura ambiente.

En la Fig. 2.8 se muestra un esquema del funcionamiento de un microscopio confocal.

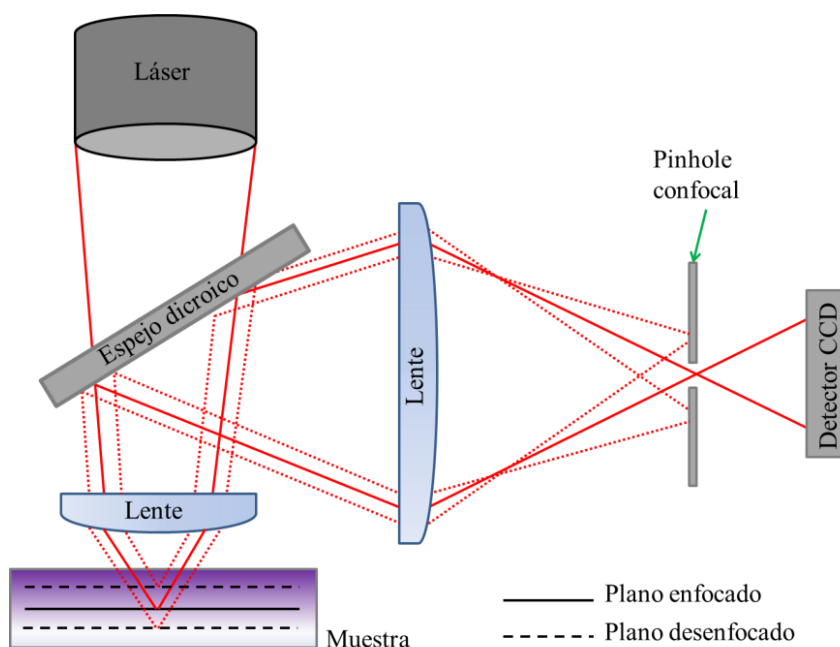


Figura 2.8. Esquema del funcionamiento de un microscopio confocal.

2.2.6. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización estructural no destructiva. Esta técnica se basa en el estudio de la dispersión inelástica de la luz en un material, también conocida como dispersión Raman. Estas dispersiones inelásticas se producen como consecuencia de cualquiera de las excitaciones vibracionales asociadas a iones y electrones, así como a interacciones con

fonones de la red, o a vibraciones moleculares, tanto en sólidos cristalinos como amorfos.

Cuando luz monocromática (un láser típicamente) incide sobre un material pueden ocurrir dos fenómenos: el conocido como dispersión Rayleigh, si el fotón incidente interacciona elásticamente, y si el fotón incidente interacciona inelásticamente, la dispersión Raman, Fig. 2.9a. En este último caso puede producirse el llamado proceso *Stokes*, si la energía del fotón incidente es mayor que la del fotón dispersado, generando un exceso de energía que se traduce en la creación de un fonón, o el caso contrario, en el que un fonón es aniquilado para compensar la diferencia de energía entre el fotón dispersado y el incidente, proceso conocido como *Anti-Stokes*. Estos procesos aparecen representados en la Fig. 2.9b.

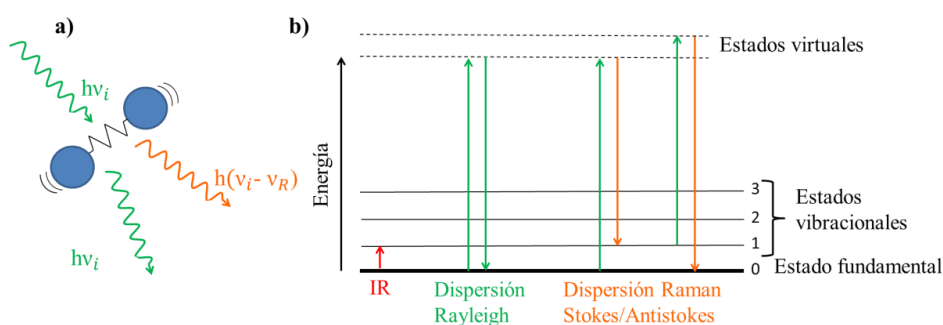


Figura 2.9. (a) Esquema de los dos tipos de interacción, elástica e inelástica, posibles entre radiación electromagnética incidente y los átomos de la red. (b) Diagrama de estados y niveles de energía implicados en el Efecto Raman.

Además, dentro de los procesos inelásticos hay que distinguir entre los procesos Raman de primer orden (se crea o se aniquila un fonón) y los procesos Raman de segundo o sucesivos órdenes (se crean o se aniquilan varios fonones). En materiales semiconductores estos efectos pueden verse alterados cuando la energía de los fotones incidentes es mayor que el intervalo de energía prohibida (E_g), ya que en estos casos la luz es fuertemente absorbida por el material. Los

espectros Raman adquiridos bajo esta condición se dice que son resonantes, como los espectros de SnO_2 ($E_g=3.6$ eV) adquiridos durante la realización de esta tesis con el láser UV de He-Cd de 325nm (3.81 eV). Por el contrario los espectros adquiridos mediante iluminación con el láser rojo de He-Ne con longitud de onda 633nm, dan lugar a espectros de Raman no resonante. Dada la transparencia del SnO_2 al rango visible del espectro electromagnético, láser rojo de 633 nm penetrara en el material por completo. Sin embargo, en el caso del láser UV de 325 nm (~ 3.82 eV), dado que la energía de éste es mayor que la del gap del material ($E_g = 3.6$ eV a 300 K) la luz del láser es absorbida por el material penetrando una distancia del orden de la longitud de onda de la luz incidente, es decir, unos cientos de nm.

Durante la realización de este trabajo también se ha hecho uso de la técnica conocida como Raman polarizado, la cual nos permite determinar orientaciones y direcciones cristalográficas, sirviéndonos de otra característica de los modos vibracionales: su fuerte carácter anisotrópico. Los modos vibracionales pueden verse modificados si la luz incidente se encuentra polarizada en determinadas direcciones respecto de la orientación cristalina del cristal.¹²⁴ La notación empleada para determinar la geometría del experimento es la conocida como notación de Porto.¹²⁵ Esta notación está formada por un grupo de cuatro letras, A(BC)D, donde las dos primeras corresponden a las direcciones de propagación (A) y polarización (B) del haz incidente, mientras que las segundas corresponden a las direcciones de polarización (C) y propagación (D) del haz dispersado. Estas direcciones están definidas respecto al sistema de referencia del laboratorio (X, Y, Z), que suelen identificarse con las direcciones cristalinas del material.

Las medidas Raman se han tomado en un microscopio confocal Horiba Jobin Yvon LabRam HR800 con dos láseres, uno de He-Cd de 325nm (UV) y

otro He-Ne de 633nm (Rojo, Visible). La técnica tiene una resolución que viene limitada por el diámetro del láser ($\sim 2\mu\text{m}$) y el tamaño de la apertura ($50\text{-}400\mu\text{m}$).

2.2.7. Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos-X (XRD) es una técnica de caracterización estructural que aporta información sobre la fase y la estructura cristalina, así como de las dimensiones y distorsiones presentes en el material. Esta técnica se basa en la detección de los haces de rayos-X difractados por los planos cristalinos de la muestra. En este caso, el haz proviene de una fuente de rayos-X. Los haces difractados siguen la ley de Bragg:

$$n\lambda_{XR} = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta_{hkl})$$

donde n es un número entero, λ_{XR} es la longitud de onda de los rayos-X incidentes, d_{hkl} es la distancia entre los planos de difracción con índices de Miller (h, k, l) y θ_{hkl} es el ángulo de difracción correspondiente. En la Fig. 2.10 se muestra un esquema del proceso de difracción de rayos-X.

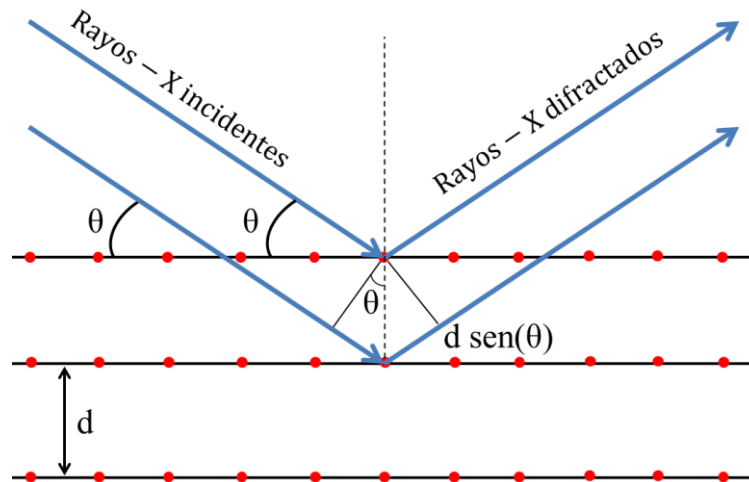


Figura 2.10. Esquema del proceso de difracción de rayos-X (XRD).

Además, puede estudiarse el tamaño de los granos/partículas que forman el material mediante la fórmula de Scherrer, que relaciona el tamaño de grano promedio con la anchura de los máximos de difracción:

$$D = \frac{K \lambda_{RX}}{B \cos \theta}$$

donde K es una constante adimensional próxima a la unidad denominada factor de forma, que depende de diversos factores como la forma de los granos y los planos que determinan la difracción, λ_{RX} es la longitud de onda difractada, B es la anchura a media altura (FWHM) del máximo de difracción, y θ el ángulo de difracción.

Las medidas de XRD de este trabajo se han llevado a cabo en el CAI de Difracción de Rayos-X de la Universidad Complutense de Madrid, en un difractómetro PANalytical X'Pert MPD, en configuración $\theta - 2\theta$ e incidencia normal y rasante. Los haces difractados son recogidos por un detector que puede barrer ángulos. El sistema se sirve de un ánodo de Cu que emite rayos-X con una longitud de onda $\lambda_{XR} = 1.5404 \text{ \AA}$, correspondiente a la línea K_α de este elemento.

2.2.8. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de caracterización estructural, morfológica y no destructiva que permite la formación de imágenes de alta resolución a partir de electrones de alta energía (cientos de keV) que atraviesan la muestra. En general, es necesaria una preparación concreta de la muestra de tal manera que tenga un espesor suficientemente pequeño que los electrones puedan atravesar. En nuestro caso se han analizado nanoestructuras de tamaños suficientemente reducidos como para no requerir preparación previa. Las muestras son dispersadas en una disolución de butanol y más tarde se depositan en una rejilla de TEM que generalmente es

de cobre con una membrana polimérica que sirve para sostener el material a analizar.

Mediante TEM se puede obtener información directa tanto del espacio real como del recíproco de la red cristalina. Es posible obtener imágenes de alta resolución (HRTEM) con resolución espacial del orden de Å e incluso inferiores, dependiendo de la muestra y las condiciones de observación. De esta manera se pueden estudiar ordenamientos atómicos, planos cristalinos y defectos presentes en las estructuras. Además es posible estudiar el espacio recíproco mediante la difracción electrones de área seleccionada (SAED). Esta técnica, analiza los haces difractados por los distintos planos cristalinos, arrojando información sobre la orientación y la estructura cristalina de la muestra.

- **Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)**

También se llevaron a cabo medidas de EELS en el interior del TEM. Esta técnica consiste en medir la energía cinética de los electrones tras interactuar con una muestra. Esta técnica se utiliza para determinar la estructura atómica y algunas propiedades químicas de la muestra entre las que se incluyen la identificación y cuantificación de los elementos presentes, estado químico de los átomos presentes, así como información de las interacciones de los átomos con sus vecinos. A medida que los electrones pasan a través de una muestra, interactúan con átomos del sólido. Muchos de los electrones pasan a través de la muestra delgada sin perder energía, sin embargo, una fracción sufrirá una dispersión inelástica y perderá energía al interactuar con la muestra, lo que deja a la muestra en un estado excitado. El material puede desexcitarse cediendo energía, típicamente en forma de fotones visibles, rayos X o electrones Auger. A medida que el electrón incidente interactúa con la muestra, cambia tanto su energía como su momento. Mediante el uso de un espectrómetro puede detectarse el electrón incidente dispersado que da lugar a la señal de pérdida de energía.

Un espectro típico de pérdida de energía incluye varias regiones. El primer pico, el más intenso para una muestra muy delgada, se produce a 0 eV (igual a la energía del haz primario) y por lo tanto se denomina pico de pérdida cero (ZLP, Zero Loss Peak). Representa los electrones que no sufren dispersión inelástica, pero pueden dispersarse elásticamente o con una pérdida de energía demasiado pequeña para ser medida. El ancho del ZLP refleja principalmente la distribución de energía de la fuente de electrones, que normalmente es de 0.2-2.0 eV, pero puede llegar a presentar una anchura de 10 meV o inferior para una fuente de electrones monocromática. Después del ZLP, otros picos se derivan de la dispersión inelástica por electrones de conducción o de valencia. Este régimen puede relacionarse con excitaciones ópticas del material y otras excitaciones colectivas tales como plasmones. El pico más prominente después del ZLP resulta de una resonancia del plasma de los electrones de valencia, llamado plasmón. La posición del pico del plasmón es un indicador sensible de los cambios en un material. El siguiente régimen incluye excitaciones de los niveles de las capas internas. Este régimen suele comenzar a una pérdida de energía de ~ 100 eV (pero puede ser menor para los estados cercanos a la banda de conducción) y se extiende hasta la energía del haz primario. Dado que las energías de enlace de los electrones de capas internas del átomo difieren para cada elemento y cada capa, la energía puede utilizarse para identificar qué elementos están presentes en la muestra y la intensidad para determinar la concentración de elemento en la muestra. En la práctica, las pérdidas de energía por encima de 5 kV son difíciles de medir.

Las medidas de TEM y EELS se han realizado en el ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid y en el Paul Drude Institute for Solid State Electronics en Berlín (Alemania), en colaboración con el Dr. Javier Bartolomé. Los equipos TEM utilizados, han sido un JEOL 2100 y un JEOL JEM 3010, equipado con una cámara CCD Gatan, operando a 300 kV en ambos casos.

2.2.9. Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS) es una técnica de caracterización no destructiva en la que se analizan los electrones emitidos por la muestra por efecto fotoeléctrico como consecuencia de la iluminación de la misma con una luz monocromática. La luz monocromática de excitación puede provenir de distintas fuentes, como lámparas, fuentes de Rayos-X o como en este caso, de radiación sincrotrón. La ventaja de trabajar con radiación sincrotrón, radica principalmente en que la energía de la luz monocromática incidente puede seleccionarse en un amplio rango desde el IR hasta los Rayos-X duros y se trabaja con un haz de elevado flujo de fotones e intensidad. Debido al corto recorrido libre medio de los fotoelectrones emitidos en los sólidos, la información que es recogida proviene de un rango de unos pocos nm o incluso Å, dependiendo del material y las condiciones de medida, por lo que esta técnica posee un marcado carácter superficial.

Cuando la muestra absorbe un fotón suficientemente energético, un electrón ligado a un nivel atómico puede abandonar la muestra en forma de fotoelectrón. La energía cinética de estos fotoelectrones (E_k) viene dada por la diferencia existente entre la energía del fotón incidente (E_v) y la energía de enlace del electrón (E_b), más la función de trabajo del espectrómetro de medida (Φ).

$$E_k = E_v - E_b - \Phi$$

Si tomamos como referencia el nivel de Fermi (E_F), en lugar del nivel de vacío, la fórmula anterior queda:

$$E_k = E_v - E_b$$

Usando esta técnica es posible medir la energía de enlace de los distintos niveles electrónicos con estados ocupados. En la Fig. 2.11 aparece un esquema del sistema de detección utilizado en esta técnica.

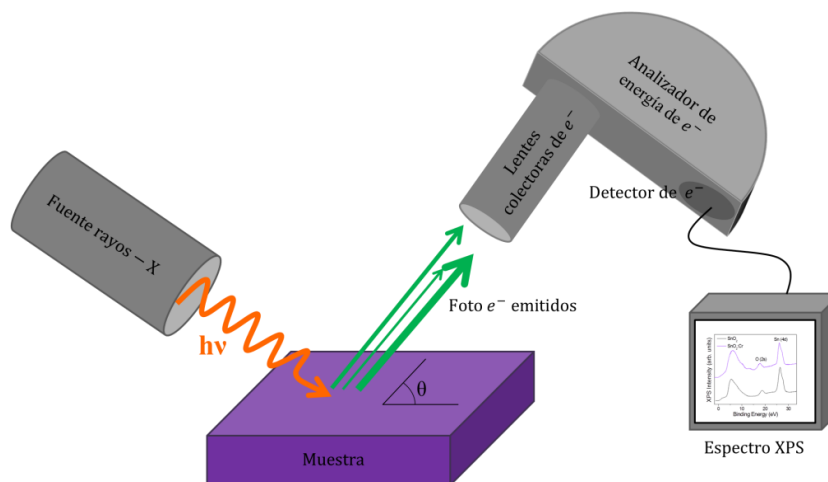


Figura 2.11. Esquema del sistema de detección de fotoelectrones emitidos por rayos-X.

Esta técnica se puede considerar una herramienta muy interesante para estudiar los estados ocupados de la densidad de estados. Con esta técnica se pueden estudiar los estados de oxidación de los elementos integrantes del compuesto, sus entornos químicos y la composición química de la muestra. El estado de oxidación de las distintas especies se estudia mediante un fenómeno conocido como desplazamiento químico o *chemical shift* que consiste en que la energía de enlace aumenta como consecuencia de la transferencia de electrones de valencia a un átomo más electronegativo, lo que disminuye la energía cinética de los fotoelectrones. Además, en materiales semiconductores es posible situar el nivel de Fermi (E_F) respecto a la BV y obtener información sobre la función de trabajo del material.

Las medidas de XPS realizadas durante este trabajo se han realizado en las líneas Spectromicroscopy y Esca Microscopy en el laboratorio de Radiación Sincrotrón Elettra situado en Trieste, Italia. En la línea Spectromicroscopy se ha trabajado con una energía de los fotones incidentes $E_\gamma \sim 74 \text{ eV}$, mientras que en la línea Esca Microscopy se trabajó con una energía $E_\gamma \sim 640 \text{ eV}$. Esta última línea permite además obtener imágenes de XPS con una resolución espacial en torno a los 200 nm.

- **Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos-X**

Las posiciones vacías que dejan los electrones fotoemitidos, de los que se ocupa la técnica XPS, generan una condición energéticamente inestable para el átomo. Como el átomo tiende al estado de mínima energía (máxima estabilidad energética), otros electrones de capas superiores decaen a las posiciones vacías emitiendo radiación-X cuya energía es la correspondiente a la diferencia de energía entre las capas atómicas correspondientes, proceso conocido como fluorescencia de Rayos-X (XRF). En general, son las capas atómicas K y L las que contribuyen a la XRF. Debido a que las energías de enlace de las diferentes capas son características de cada elemento, midiendo esta radiación-X se es capaz de conocer la composición química de las muestras, proceso en el que consiste la Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos-X. Esta técnica es ampliamente utilizada en la caracterización composicional de muestras, debido entre otras cosas a que se trata de una técnica no destructiva. Seleccionando las energías características de emisión de Rayos-X de cada elemento, se pueden realizar imágenes composicionales de XRF, en las que se puede estudiar la distribución de un cierto elemento en una muestra. En este trabajo de tesis se realizaron imágenes de XRF de distintos elementos en la línea TwinMic del Laboratorio Europeo de Radiación Sincrotrón Elettra, en Trieste (Italia).

2.2.10. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X

Cuando radiación-X monocromática de intensidad I_0 atraviesa una muestra de espesor x , la intensidad se reduce según la ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal, que depende de la sección eficaz del material. A ciertas energías, la absorción de radiación aumenta drásticamente y se producen los denominados “bordes de absorción”. Cada uno de estos bordes se producen cuando la energía de los fotones incidentes es suficiente para

provocar la excitación de un electrón de los niveles internos del átomo absorbente hasta un nivel continuo, es decir, de emitir un fotoelectrón. De este modo, las energías de la radiación absorbida en estos bordes se corresponden con las energías de enlace de los electrones en las capas K, L, M, etc., de los elementos absorbentes. Los bordes de absorción están ordenados en orden creciente de energías K, L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, etc. correspondiendo a la excitación de un electrón desde el 1s ($^2S_{1/2}$), 2s ($^2S_{1/2}$), 2p ($^2P_{1/2}$), 2p ($^2P_{3/2}$), 3s ($^2S_{1/2}$), etc., hasta los estados orbitales correspondientes, respectivamente. Cuando el fotoelectrón abandona el átomo absorbente, su onda es retrodispersada por los átomos vecinos. Esto se traduce en un máximo en el borde de absorción.

Generalmente un espectro de espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS) se divide en cuatro partes: 1) zona anterior al borde, “pre-edge” en inglés, ($E < E_0$); 2) la zona cercana al borde de absorción, “x-ray absorption near edge structure” (XANES), donde la energía de la radiación incidente es aproximadamente $E = E_0 \pm 10 \text{ eV}$; 3) la zona de estructura fina cercana al borde de absorción, “near edge x-ray absorption fine structure” (NEXAFS), en la región entre 10 eV hasta 50 eV por encima de la energía del borde de absorción; y 4) la zona de estructura fina extendida, “extended x-ray absorption fine structure” (EXAFS), que empieza aproximadamente a 50 eV y continúa hasta 1000 eV por encima de la energía del borde. Los pequeños picos que pueden aparecer en la zona anterior al borde (*pre-edge*) son debidos generalmente a transiciones electrónicas desde niveles profundos hasta niveles desocupados total o parcialmente (ej., $s \rightarrow p$, o $p \rightarrow d$). En la región XANES, se estudian las transiciones de niveles profundos a niveles no enlazados, que debido a la alta probabilidad de estas transiciones producen un máximo en los espectros de absorción. En la zona NEXAFS, como los fotoelectrones emitidos tienen una baja energía cinética ($E - E_0$ es pequeña), experimentan una fuerte dispersión múltiple por varias capas atómicas. En la zona EXAFS, los fotoelectrones tienen

elevada energía cinética ($E - E_0$ es grande), y el proceso de dispersión sencillo con los vecinos próximos domina.

Existen dos modos principales experimentales para la obtención de espectros XAS. Estos dos modos aparecen esquematizados en la Fig. 2.12.

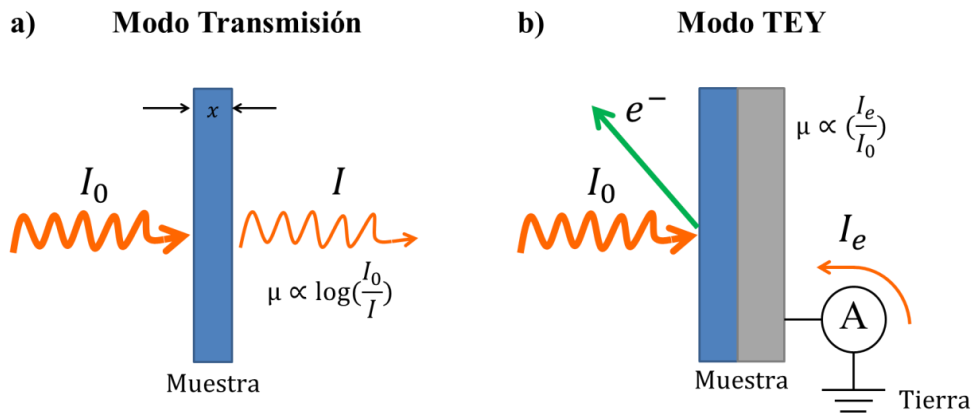


Figura 2.12. Esquemas de la obtención de espectros de XAS en a) Modo de Transmisión y b) Modo TEY o Medidas de Corriente.

En el modo de transmisión, la intensidad de la radiación-X tras atravesar la muestra cumple la ley de decaimiento exponencial de Lambert-Beer, de manera que el coeficiente de absorción puede relacionarse con las intensidades incidente y transmitida mediante $\mu \propto \log(I_0/I)$. Para la realización de este tipo de medidas, las muestras deben presentar un grosor $< 1 \mu\text{m}$. Las medidas de XAS en modo de transmisión se llevaron a cabo en la línea TwinMic del Laboratorio Europeo de Radiación Sincrotrón Elettra, en Trieste (Italia) con un rango de energías de entre 400 y 700 eV a temperatura ambiente en condiciones de alto vacío (10^{-7} Torr).

El otro modo de trabajo se denomina Modo TEY (*Total Electron Yield*). Este modo consiste en medir el flujo de corriente (I_e) generada para neutralizar la carga neta positiva que se produce cuando un electrón ligado abandona el material tras recibir la energía del decaimiento energético de otro electrón. Los electrones que salen despedidos de la muestra son muy superficiales, encontrándose a una profundidad ~ 10 nm. En este caso, el coeficiente de

absorción presenta una relación lineal con la corriente generada de la forma $\mu \propto (I_e/I_0)$. Las medidas de XAS en Modo TEY se llevaron a cabo en la línea BACH del Laboratorio Europeo de Radiación Sincrotrón Elettra, en Trieste (Italia) con un rango de energías de entre 400 y 600 eV a temperatura ambiente en condiciones de ultra alto vacío ($10^{-10} - 10^{-11}$ Torr).

2.2.11. Medida de tiempos de vida medio de portadores mediante imágenes de fotoluminiscencia

Estas medidas se llevaron a cabo bajo la supervisión del Dr. Smagul Karazhanov y el Dr. Erik Stensrud Marstein en el laboratorio de caracterización óptica del Departamento Solar del Institutt for Energiteknikk (IFE), situado en Kjeller (Noruega).

En la medida de tiempos de vida medios de portadores se ha empleado un sistema de imagen de fotoluminiscencia, que en combinación con las medidas de fotoconductancia en estado quasi-estacionario o QSSPC (*quasi-steady-state photoconductance technique*), permite formar imágenes 2D de tiempo de vida de portadores de la muestra analizada. La técnica QSSPC se basa en la medida de la conductancia de una muestra fotovoltaica tras la generación de un exceso de portadores de carga mediante la iluminación de la misma haciendo uso de un láser generalmente. Mediante esta técnica puede obtenerse el valor del tiempo de vida medio de los portadores fotogenerados.

En nuestro caso, la muestra fue iluminada frontalmente con un láser. Una pequeña fracción de energía absorbida por la muestra, es reemitida, aproximadamente de forma vertical, como resultado de la recombinación radiativa de la muestra. Una cámara (fotodetector) situada encima de la muestra recoge esta luz. La luz del láser incidente es eliminada mediante el uso de un filtro. Llevando a cabo medidas de QSSPC (*quasi-steady-state photoconductance technique*) y de PL del área sobre el detector, es posible relacionar la intensidad de luz que le llega a la cámara con el exceso en la densidad de portadores

minoritarios. Al realizar primero una medición QSSPC se puede determinar el exceso de densidad de portadores minoritarios a una intensidad de iluminación específica. Realizando después una medición de PL sin calibrar, es posible hallar la correspondencia entre el exceso de densidad de portadores minoritarios y el recuento de fotones en el detector. Esto se utiliza para encontrar la constante de calibración. Esta constante, que depende de las propiedades ópticas de la muestra y debe ser determinada individualmente para cada una de ellas, se utiliza para convertir una imagen de PL en una imagen de exceso en la densidad de portadores minoritarios. Los mapas con resolución espacial de tiempos de vida medio de portadores minoritarios (τ) se obtienen de la ecuación:

$$\tau = \frac{\Delta n}{G}$$

donde Δn es el exceso en la densidad de portadores minoritarios y G es el ritmo de fotogeneración de portadores. Esta ecuación solo es válida en condiciones de estado cuasi-estacionario, cuando el tiempo de vida medio de los portadores es mucho menor que el tiempo de decaimiento de la fuente de generación. La principal ventaja de esta técnica radica en la posibilidad de adquirir imágenes con resolución espacial de tiempos de vida medio de portadores rápidamente (en torno a un segundo).

En concreto, en este trabajo se ha empleado un equipo de imagen de fotoluminiscencia LIS-R1 de BT Imaging, mostrado en la Fig. 2.13, empleando una iluminación constante de intensidad $4.2 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ y una longitud de onda de excitación de 808 nm.

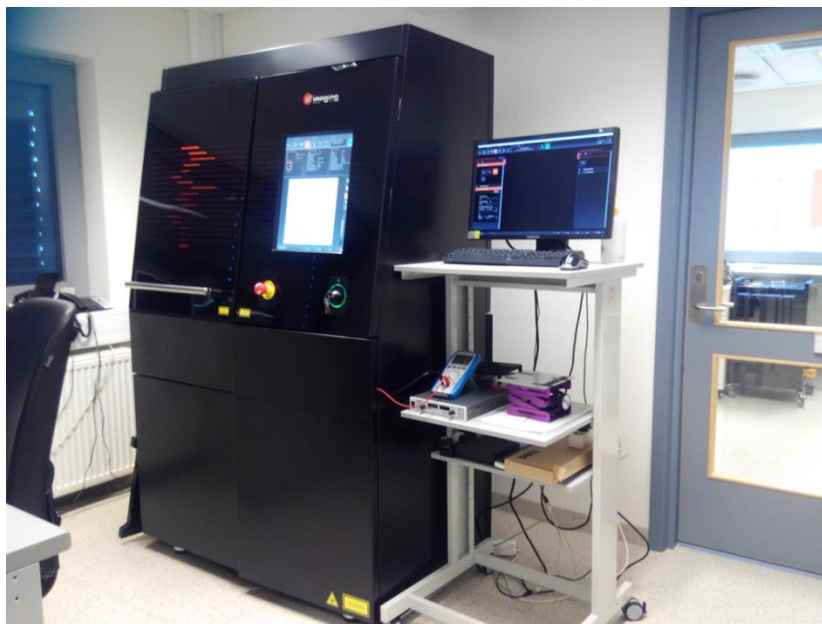


Figura 2.13. Imagen del equipo empleado para las medidas de PL-QSSPC.

3

Microestructuras

de SnO₂ dopadas con Cr

El presente capítulo aborda la fabricación de microestructuras de SnO₂ dopadas con Cr y la caracterización de algunas de sus propiedades físicas. Concretamente, en este capítulo se describe la optimización del método de fabricación de microestructuras de SnO₂ dopadas con Cr, microtubos principalmente, y su posterior caracterización morfológica, estructural y composicional. La caracterización morfológica se ha realizado mediante microscopía SEM, la caracterización composicional y estructural mediante EDS, XAS, XRD y XPS, XRF, EBSD y Espectroscopía Raman. Será en el siguiente capítulo, en el que se estudiarán las propiedades ópticas de estas microestructuras.

3.1. Crecimiento de microestructuras de SnO₂ dopadas con Cr

Las microestructuras de SnO₂ y SnO₂ dopado con Cr estudiadas en este capítulo están crecidas por el método vapor-sólido, siguiendo el procedimiento explicado en el capítulo 2 de esta tesis. En primer lugar se fabricaron las microestructuras de SnO₂ puro, que se utilizarán como referencia.

3.1.1. Muestras de SnO_2 sin dopar

Para el crecimiento de microestructuras de SnO_2 sin dopar, se utilizó como precursor óxido de estaño (Aldrich, 99.9%) en polvo. El tratamiento térmico empleado consistió en una subida desde temperatura ambiente hasta 1400 °C en noventa minutos, seguida de una meseta a 1400 °C durante 10 h, y una bajada libre hasta temperatura ambiente. Este tratamiento da lugar a un gran número de estructuras, como se determinó en un trabajo anterior.⁶⁹ Tras la realización de este tratamiento térmico, se obtuvieron estructuras con distintas morfologías, con forma de tubo, de varilla y de placa, crecidas sobre la superficie de la pastilla.

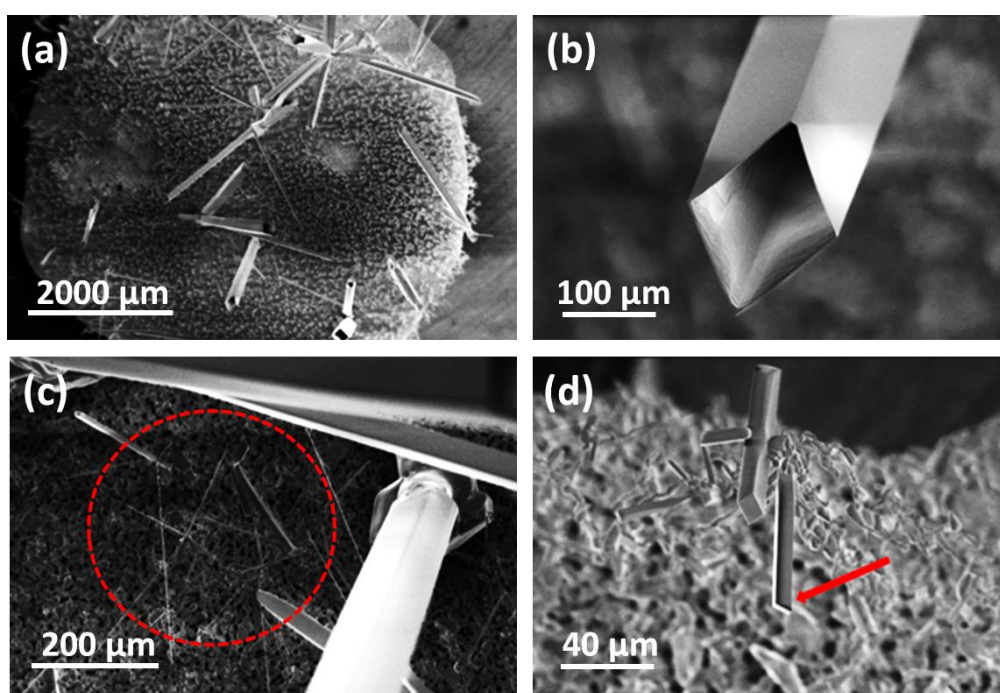


Figura 3.1. (a) Estructuras de SnO_2 obtenidas en el tratamiento a 1400°C durante 10h crecidas sobre la pastilla. (b) Aspecto de uno de los microtubos. (c) Numerosas estructuras de tipo varilla señaladas dentro de la circunferencia. (d) Estructura de tipo placa, señalada con una flecha roja.

Las estructuras obtenidas en mayor cantidad fueron las tubulares (Fig. 3.1a), principalmente de sección cuadrada o rectangular (Fig. 3.1b), con dimensiones que varían entre 50-100 μm de sección y longitudes que alcanzan incluso varios mm. Las estructuras de tipo varilla, Fig. 3.1c, presentan secciones entre 2-20 μm y longitudes de entre 50 y 200 μm . Por su parte, también se obtuvieron algunas estructuras de tipo placa, como se observa en la Fig. 3.1d, con un marcado carácter bidimensional, y dimensiones que varían entre 25-50 μm de anchura, longitudes de entre 50-200 μm y espesor de unos pocos μm .

3.1.2. Muestras de SnO_2 dopado con Cr

Para el dopado con Cr se escogió como precursor una mezcla de SnO_2 y óxido de Cr III (Cr_2O_3) y se realizaron variaciones de los siguientes parámetros para estudiar su influencia en el crecimiento de microestructuras: concentración de Cr_2O_3 en la mezcla precursora, temperatura, tiempo y flujo, como se explicará a continuación.

- *Influencia de la concentración inicial de Cr*

Las estructuras de SnO_2 dopadas con Cr, denominadas como $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ a partir de ahora, se fabricaron a partir de la mezcla de los precursores de SnO_2 (Aldrich, 99.9%) y Cr_2O_3 (Aldrich, 99.8%) en un molino mecánico, como se explicó en el capítulo 2. Se estudiaron muestras con Cr_2O_3 en la mezcla precursora en 2, 5 y 10% en peso, respecto al peso total de la mezcla precursora, que a partir de ahora denotaremos como MT- $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ -2, MT- $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ -5 y MT- $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ -10. Mediante el molido mecánico se pretende reducir el tamaño de grano de los polvos precursores y mejorar la homogeneidad de la mezcla precursora. Inicialmente, el tratamiento térmico seguido fue el que ya había sido optimizado para obtener el mayor número de microestructuras, en el caso del SnO_2 puro, es decir 1400°C durante 10 h. Se observó que la concentración inicial de dopante en la mezcla precursora también jugaba un papel crucial en el

crecimiento de las microestructuras, como puede observarse en las imágenes de la Fig. 3.2.

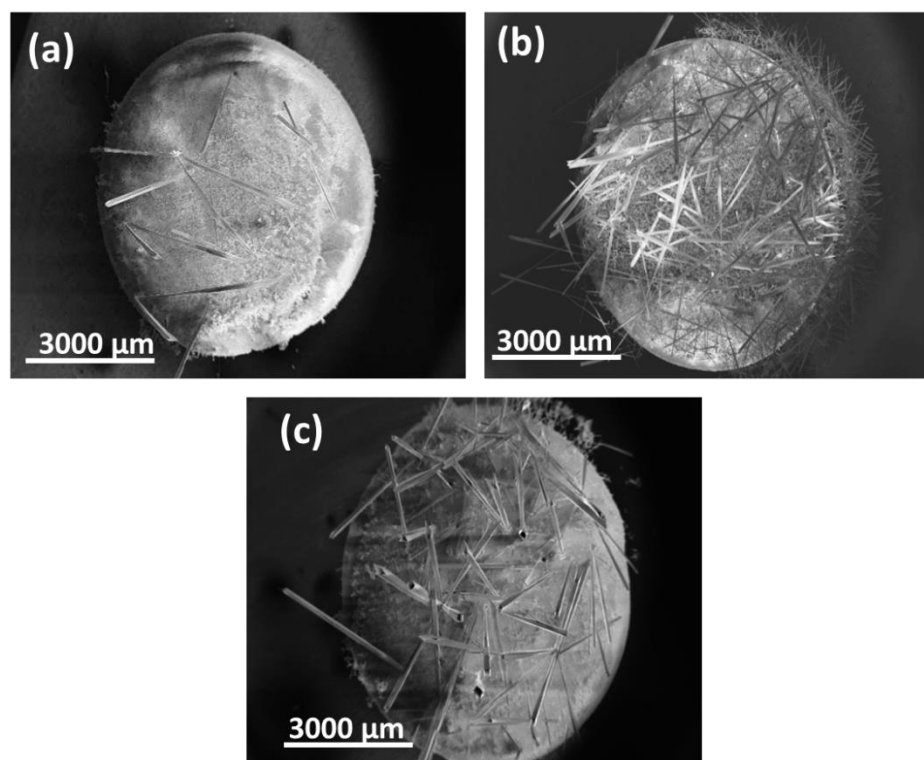


Figura 3.2. Imágenes de SEM de las muestras crecidas a 1400 °C durante 10h en presencia de un flujo de Ar de 1.5 l/min con concentraciones de Cr_2O_3 en la mezcla precursora de (a) 2% en peso, (b) 5% en peso y (c) 10% en peso.

En la Fig. 3.2 se muestra el aspecto de las muestras (a) $\text{MT-SnO}_2\text{:Cr-2}$, (b) $\text{MT-SnO}_2\text{:Cr-5}$ y (c) $\text{MT-SnO}_2\text{:Cr-10}$, tras el tratamiento térmico llevado a cabo a 1400 °C durante 10h en presencia de un flujo de Ar de 1.5 l/min. Como puede observarse en las imágenes de SEM correspondientes, en la muestra $\text{MT-SnO}_2\text{:Cr-2}$ la concentración de estructuras crecidas no fue muy elevada, mientras que en la muestra $\text{MT-SnO}_2\text{:Cr-5}$ se obtuvo una gran cantidad de microestructuras con morfologías tubulares bien acabadas y superficies lisas a la escala del SEM. Por último, en el caso de la muestra $\text{MT-SnO}_2\text{:Cr-10}$, la densidad de estructuras crecidas disminuyó de nuevo, aunque fue más elevada que en el

primer caso, Además, se observó que algunas de éstas presentaban un aspecto tubular con múltiples imperfecciones, con caras muy rotas y crecimientos secundarios.

- *Influencia de la temperatura*

Partiendo de los resultados obtenidos para la muestra $\text{SnO}_2\text{:Cr-5}$, en la que se obtuvo una mayor concentración de estructuras, se realizaron pruebas aumentando la temperatura del tratamiento hasta $1500\text{ }^\circ\text{C}$ y se observó que no se conseguía el crecimiento de las microestructuras, y además parte de la pastilla precursora se volatilizaba. Otras pruebas se realizaron a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, observándose en este caso, que la densidad de estructuras era menor, que aparecían en mayor concentración las estructuras de tipo varilla, y que las dimensiones de las estructuras se reducían.

- *Influencia del flujo de Ar*

Se estudió también la influencia del flujo de gas inerte usado para el arrastre y la creación de la atmósfera sobresaturada, determinándose que el flujo óptimo para la obtención de la máxima concentración de microestructuras es de $1,5\text{ l/min}$. Una reducción en el flujo, hasta 1 l/min , provocaba una drástica disminución de la concentración de estructuras crecidas, mientras que un aumento, hasta 2 l/min , provocaba la inhibición del proceso de crecimiento.

- *Influencia de la duración del tratamiento*

Por otra parte, también se realizaron tratamientos térmicos a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ pero con distintas duraciones. Se realizaron tratamientos térmicos a 2.5, 10 y 15 horas. Se observó, que en los tratamientos de 2.5 h la densidad de estructuras crecidas era muy baja, mientras que en los tratamientos más largos, de 15 h, se obtenía una alta concentración de estructuras de gran tamaño, que presentaban morfologías complejas y frecuentemente aparecían fracturadas.

Tras la realización de todas estas pruebas se confirmó que el tratamiento idóneo para el crecimiento de estructuras tubulares de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ en alta concentración, debía llevarse a cabo a 1400 °C durante 10 h y un flujo de 1,5 l/min.

Este capítulo se va a centrar en el estudio de microestructuras tubulares, ya que éstas son las obtenidas en mayor concentración, además de resultar muy interesantes en algunas aplicaciones y no ser tan comunes como microvarillas o microplacas.

3.2. Caracterización estructural, morfológica y composicional de microtubos de SnO_2 dopadas con Cr

Tras la optimización de los tratamientos térmicos para la obtención de la mayor concentración posible de microestructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$, el siguiente paso fue la caracterización de las mismas.

Inmediatamente se detectó la diferencia más evidente entre las microestructuras de SnO_2 sin dopar y las dopadas con Cr, que consiste en un notable cambio en la coloración de las mismas. Esta diferencia de coloración puede observarse en las imágenes ópticas de la Fig. 3.3.

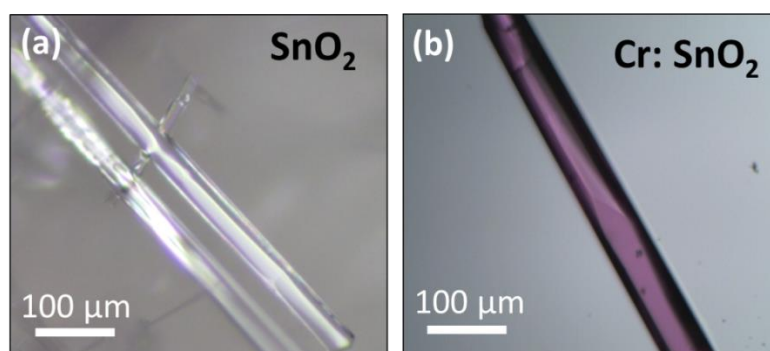


Figura 3.3. Imágenes ópticas de a) dos microtubos de la muestra MT- SnO_2 -1400-10h y b) un microtubo de la muestra MT-Cr5-1400-10h.

Como puede observarse en las imágenes, las microestructuras de SnO_2 son transparentes, Fig. 3.3a, mientras que las muestras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ presentan un aspecto traslucido con una característica coloración morada, Fig. 3.2b. Este aspecto, junto con el resto de propiedades ópticas de las microestructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$, será analizado en el siguiente capítulo de este trabajo de tesis doctoral.

3.2.1. Difracción de Rayos-X (XRD)

Las muestras fueron estudiadas mediante XRD, medidas llevadas a cabo en condiciones de incidencia normal. Se realizaron medidas tanto sobre la superficie de las pastillas como en microestructuras por separado. En este último caso, algunas estructuras fueron cuidadosamente separadas de la pastilla y depositadas en un sustrato de acero, con la intención de evitar la contribución de la superficie de las pastillas sobre las que crecen los tubos. Los resultados de XRD adquiridos sobre la superficie de las pastillas se muestran en la Fig.3.4.

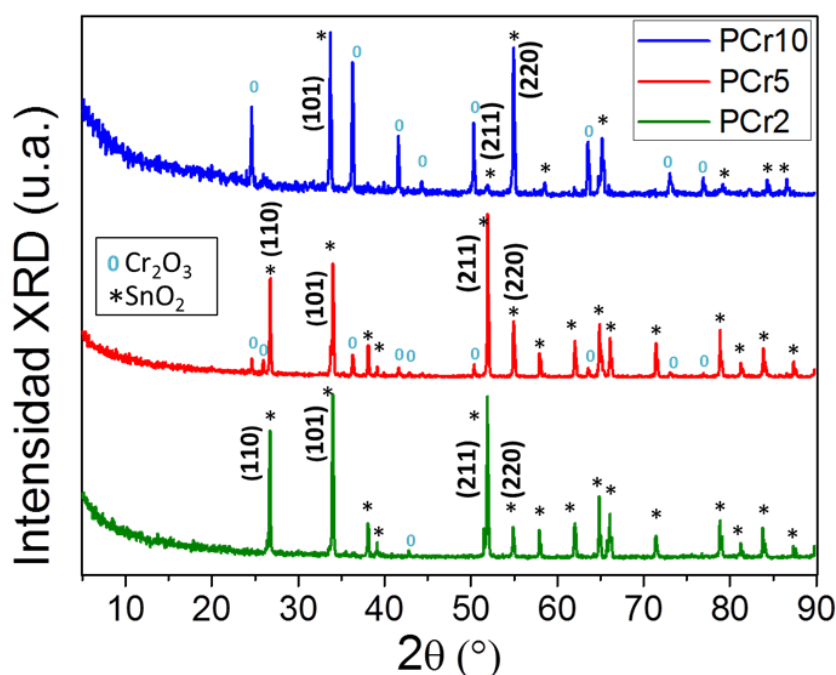


Figura 3.4. Patrones de XRD adquiridos sobre la superficie de las pastillas con distintas concentraciones de Cr_2O_3 en la mezcla inicial.

De los patrones de XRD tomados sobre la superficie de las pastillas, se desprende que a medida que aumentamos la cantidad de Cr en la mezcla precursora, la pastilla se enriquece en Cr_2O_3 , lo que se refleja en el aumento en el número de picos correspondientes a la estructura hexagonal compacta del Cr_2O_3 y en el aumento de la intensidad relativa de éstos. Sin embargo, no se ha observado un desplazamiento de significativo de los picos en función de la concentración inicial de Cr_2O_3 . Además de una mayor presencia de Cr en superficie, las pastillas dopadas presentaban una superficie con los granos poco sinterizados de forma contraria a las pastillas de SnO_2 , cuya superficie presenta un aspecto cerámico con granos extensos y bien sinterizados. Esta falta de sinterización de la superficie de la pastilla está relacionada con la cantidad inicial de Cr_2O_3 presente.

Los patrones de XRD adquiridos sobre microtubos separados de la pastilla se muestran en la Fig.3.5.

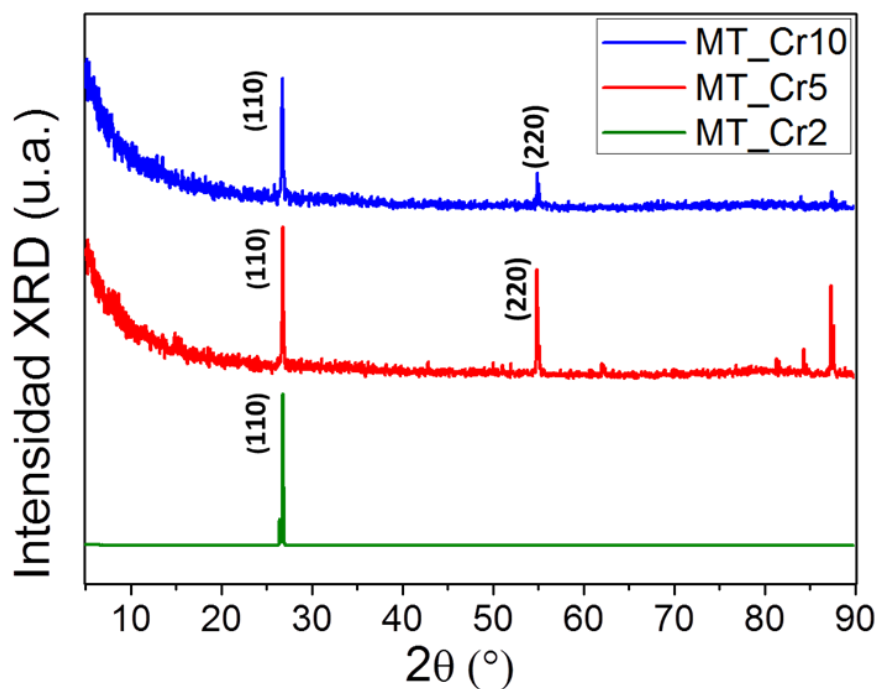


Figura 3.5. Patrones de XRD adquiridos en estructuras individuales de muestras con diferente concentración de Cr_2O_3 en la mezcla inicial.

En los patrones de XRD adquiridos en las estructuras tubulares individuales, se observan únicamente los picos característicos del SnO₂ con estructura rutilo, y descartamos por completo la presencia de compuestos ternarios o de restos de los precursores. Se recoge también de los patrones de XRD el hecho, de que las orientaciones cristalográficas predominantes en los microtubos son las correspondientes a la familia de planos (110).⁷⁴ Tampoco se observa en el caso de los microtubos ningún desplazamiento significativo de los máximos de difracción en función de la cantidad inicial de Cr₂O₃.

3.2.2. Dispersión de rayos-X en energías (EDS)

Se han realizado medidas de EDS con el fin de analizar la composición química de los microtubos de SnO₂:Cr. Para ello, algunos de estos microtubos se depositaron sobre un sustrato de Si (100), evitando las contribuciones a la señal procedente de la pastilla, y se introdujeron dentro de la cámara del SEM. Los espectros de EDS se adquirieron utilizando una energía del haz de electrones incidente de unos 18-20 keV. Se analizaron microtubos de SnO₂:Cr fabricados a partir de las tres concentraciones iniciales de Cr₂O₃, sin embargo, no se detectaron variaciones en la concentración final de Cr presente en las microestructuras, al menos dentro del límite de detección de la técnica, en función de la cantidad inicial de Cr en la mezcla precursora. Debido a este hecho, se decidió realizar el resto del estudio con los microtubos de la muestra en peso, MT-Cr5-1400-10h, por ser la de concentración intermedia y ser la muestra en la que más estructuras crecieron. En la Fig. 3.6 se muestran los resultados de EDS adquiridos en la muestra MT-Cr5-1400-10h.

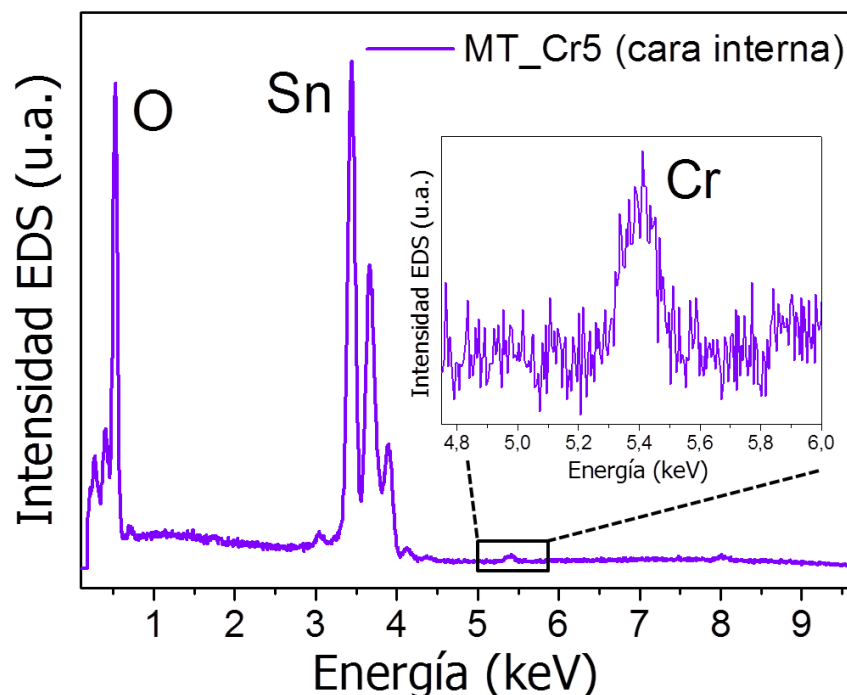


Figura 3.5. Espectro de EDS adquirido en la cara interna de un microtubo MT_Cr5. En el detalle insertado se muestra ampliada la zona entre 4.7-6.0 keV, donde se observa el pico correspondiente a las líneas K_α del Cr.

En espectro de EDS se observan los picos correspondientes al Sn y el O, que pueden apreciarse claramente. En la figura insertada, se representa de forma ampliada la zona correspondiente a la línea K_α del Cr, confirmándose así la presencia de este elemento en las estructuras. No se observó la presencia de ningún otro elemento en los espectros, al menos dentro del límite de detección de la técnica. La cuantificación de los elementos presentes queda reflejada en la Tabla 3.1., donde se observa que la relación atómica Sn/O (28.5% /70.3%) es similar a la del SnO_2 puro esperada (33% /66%).

Tabla 3.1: Concentración en % at. de Sn, O y Cr en la superficie de la pastilla y en las caras interna y externa de un microtubo.

| % at. | Microtubo (cara interna) | Microtubo (cara externa) | Superficie de la pastilla |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Sn | 28.5 ± 2.8 | 25.0 ± 2.5 | 0.7 ± 0.1 |
| O | 70.3 ± 3.3 | 74.2 ± 3.4 | 42.2 ± 2.3 |
| Cr | 1.2 ± 0.1 | 0.8 ± 0.1 | 57.1 ± 3.1 |

La cantidad de Cr incorporada en los microtubos es de en torno al 1% at., como se estima de la cuantificación de los espectros con ayuda del software del microscopio. De acuerdo con las medidas de EDS, el Cr está distribuido de forma homogénea a lo largo de los microtubos, y solamente una pequeña concentración mayor de Cr ha sido detectada en las caras internas de algunos de los tubos ($\sim 1,2$ % at.), como queda recogido en la Tabla 3.1.

De forma totalmente distinta a lo que ocurre con los tubos, la cantidad de Cr detectada en la superficie de la pastilla se encuentra alrededor del 57% at., en concordancia con la elevada presencia de Cr_2O_3 en esas regiones, como se observó en los patrones de XRD. Este contenido en Cr en la pastilla aumenta de forma directa con la cantidad de Cr_2O_3 en la mezcla inicial.

3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el fin de estudiar la morfología de las estructuras fabricadas, se realizaron medidas de SEM. Estas medidas se llevaron a cabo en un equipo Leica 440 Stereoscan y en un FEI Inspect S. Las condiciones generales de trabajo durante las medidas fueron un voltaje de 15 kV y una corriente de 500 pA.

Algunas imágenes representativas de la muestra MT-Cr5-1400-10h aparecen presentadas en la Fig. 3.7.

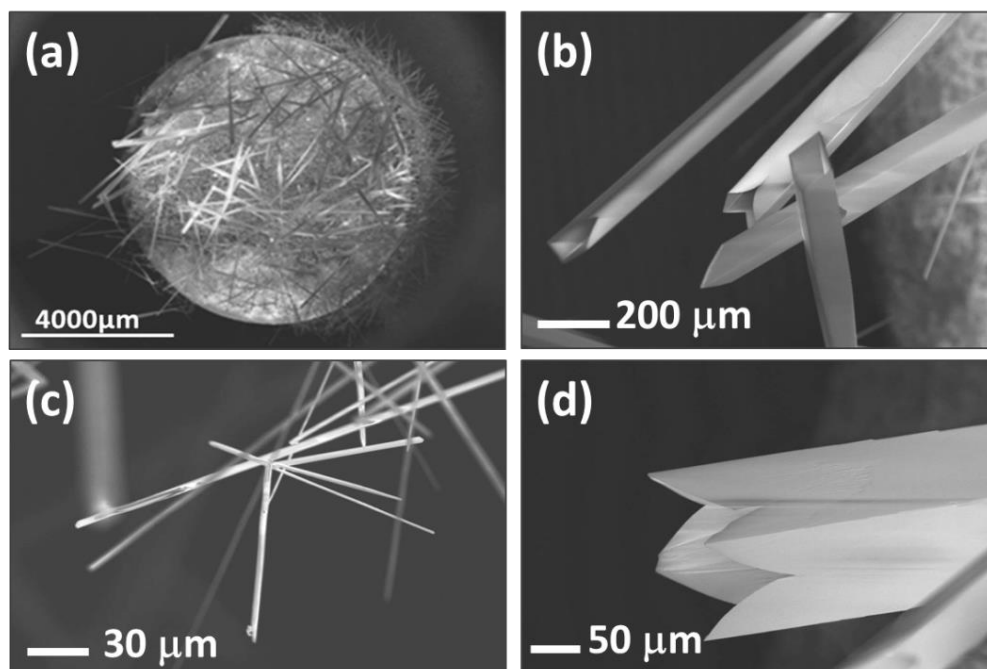


Figura 3.7. (a) Aspecto de la pastilla MT-Cr5-1400-10h tras el tratamiento térmico a 1400°C durante 10h con multitud de estructuras crecidas en su superficie. (b) Imagen de varios tubos la misma muestra. (c) Estructuras de tipo varilla. (d) Imagen en detalle del extremo de un microtubo terminado en cuatro puntas.

En la Fig. 3.7a se observa la elevada densidad de estructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ obtenida, tras el tratamiento térmico optimizado, sobre la superficie de la pastilla, que aparece totalmente cubierta de estructuras. Al igual que en las muestras de SnO_2 sin dopar, en el caso de las muestras dopadas, las estructuras más abundantes son las tubulares con secciones cuadradas o rectangulares y dimensiones que varían entre $50\text{-}200\mu\text{m}$ de sección y longitudes que alcanzan varios mm, como se ve en la Fig. 3.7b. Las estructuras de tipo varilla presentan secciones de entre $5\text{-}15\mu\text{m}$ y longitudes que pueden alcanzar desde pocos μm hasta los mm. Estas estructuras se pueden observar en más detalle en la Fig. 3.7c. La concentración de las estructuras de tipo varilla, es también importante, especialmente en los bordes de la pastilla. En las muestras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ también pueden aparecer algunas estructuras de tipo placa de dimensiones semejantes a

las no dopadas, y que aparecen en muy baja concentración. El dopado con Cr favorece el crecimiento de microestructuras, ya que la concentración de estructuras crecidas en esta muestra es mayor que en las muestras sin dopar. Además introduce otros cambios, como son, que las caras exteriores de los tubos presentan una apariencia mucho más lisa y regular, y la aparición de tubos terminados en cuatro puntas como se ve observa en la Fig. 3.7d, que no aparecen en el caso de los microtubos de SnO_2 .

Como ya explicamos, en este capítulo vamos a centrarnos en el estudio de los microtubos, puesto que se trata del tipo de estructura más representativa y obtenida en mayor concentración en los tratamientos.

En general, los microtubos obtenidos presentan una alta perfección morfológica con las caras bien facetadas, como se aprecia en las imágenes de la Fig. 3.8, si bien se han encontrado microtubos con ligeras diferencias entre ellos que, en general, se deben a los factores propios del crecimiento, como son regiones con diferentes temperaturas en la barquilla que actúa como sustrato, efectos turbulentos en el interior del horno debidos al flujo, irregularidades en los propios granos que forman la pastilla, etc.

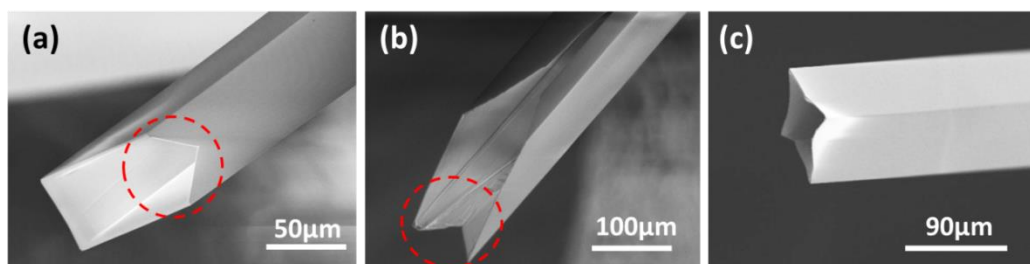


Figura 3.8. Imágenes SEM de distintos microtubos MT-Cr5-1500-10h.

Como se observa en las imágenes de la Fig. 3.8, los microtubos suelen presentar en sus extremos caras que no terminan de la forma usual en una estructura tubular, es decir, es una arista recta, sino que a veces aparecen caras con un claro ángulo, que acaban en forma de “V”, como se observa en las Figs.

3.8a y 3.8b, y en muchas ocasiones terminaciones en cuatro puntas, como la que se mostró previamente en la Fig. 3.7d, y se muestra ahora, aunque menos marcada, en la Fig. 3.8c. Estas modificaciones en la morfología de los tubos, son características de la presencia del Cr como dopante, a diferencia de las estructuras tubulares sin dopar, donde no aparecen.

En la Fig. 3.9, por su parte, se muestran algunos detalles de las caras que forman los microtubos, así como un sencillo modelo de crecimiento.

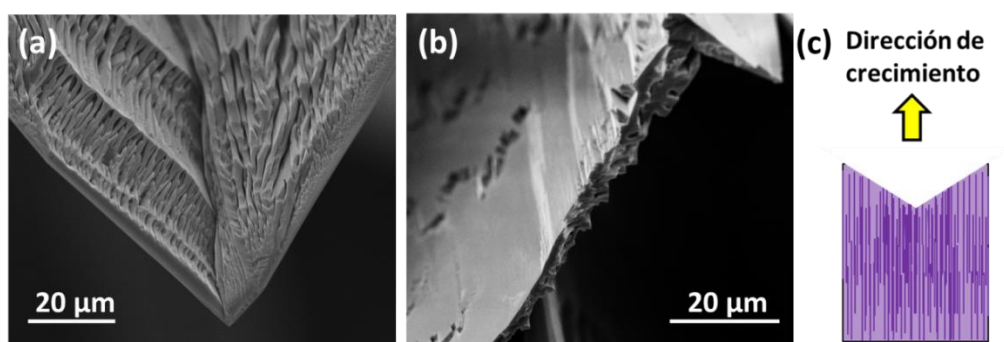


Figura 3.9. Imágenes SEM de (a) cara interior de un microtubo muy rugosa. (b) Cara exterior del mismo microtubo, en la que se aprecian escalones formados por estructuras alargadas acopladas. (c) Esquema de un posible modelo de crecimiento basado en esos nanohilos que van acoplándose.

En la Fig. 3.9 se muestran en detalle dos imágenes de (a) la cara interna y (b) externa de un microtubo, en las que se observa la rugosidad que pueden llegar a presentar. En la Fig. 3.9b se pueden observar diferentes escalones orientados en la misma dirección. En la Fig. 3.9c se muestra un esquema del crecimiento de los tubos, cuyas caras están formadas por la coalescencia de crecimientos individuales que pueden considerarse nanohilos o nanovarillas, como se discutirá más tarde en el apartado de discusión. Este hecho también ha sido observado en los microtubos de SnO_2 puros crecidos por este método.

Además, es frecuente encontrar microtubos en los que la sección interna varía a lo largo de su longitud, como se observó mediante de microscopía confocal, mostrando una sección que va ensanchándose hasta llegar a su extremo.

Algunas de estas imágenes serán mostradas en el siguiente capítulo, junto con el resto de medidas ópticas llevadas a cabo en los microtubos.

3.2.4. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

Con el fin de estudiar la estructura cristalina de los microtubos se realizaron medidas de EBSD. Estas medidas se llevaron a cabo en el interior de un SEM FEI Inspect S con ayuda de un detector Bruker Quantax e⁻ Flash 1000 EBSD Detector. Como ya se explicó en el capítulo 2, gracias a esta técnica, mediante el estudio de los patrones de Kikuchi, se pueden conocer las direcciones cristalográficas de los planos laterales que forman los microtubos. Para poder llevar a cabo estas medidas algunos microtubos fueron separados cuidadosamente de la superficie de la pastilla y depositados en un sustrato de Si pulido (100), con el fin de orientar los microtubos de acuerdo a la geometría que requiere esta técnica.

Los resultados de las medidas de EBSD aparecen presentados en la Fig. 3.10.

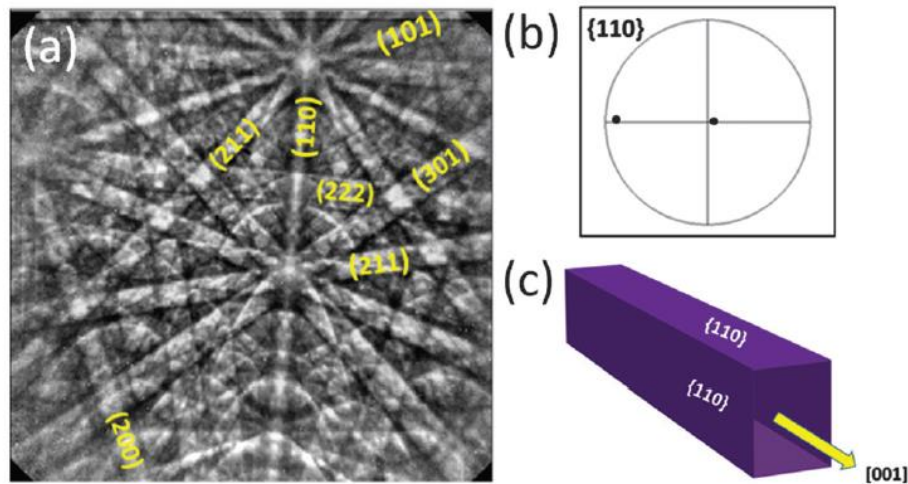


Figura 3.10. a) Líneas de Kikuchi y b) figura polar correspondientes a las caras laterales {110} de un microtubo de SnO_2 : Cr. c) Esquema de un microtubo mostrando la dirección de crecimiento [001].

Los resultados de las medidas de EBSD indican que la cara analizada de los tubos MT-Cr5-1400-10h se correspondía con el plano (110) de la estructura rutilo del SnO_2 , como se observa en el patrón de EBSD indexado presentado en la Fig. 3.10a, concordando esta medida con los patrones de XRD adquiridos en otros microtubos. En la Fig. 3.10b, por su parte, se presenta la figura polar correspondiente. Ambas medidas muestran que la cara del microtubo estudiada en cuestión corresponde al plano (110). Estas medidas, se repitieron en distintos puntos de la estructura obteniéndose idénticos resultados, lo que muestra carácter monocristalino. Dado que este mismo resultado se obtuvo en diversos microtubos, podemos concluir que es representativo, y que por tanto, las caras laterales de estas estructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ pertenecen a la familia de planos $\{110\}$, y que la dirección de crecimiento es, por tanto, la $[001]$. En la Fig. 3.10c se muestra un modelo de uno de los microtubos en el que aparecen representados los planos a los que pertenecen las caras laterales así como la dirección de crecimiento. Los microtubos de SnO_2 puros muestran los mismos resultados, por lo que podemos afirmar que el Cr no introduce ninguna modificación en este aspecto.

3.2.5. Espectroscopía Raman

Los modos vibracionales de los microtubos de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ han sido estudiados mediante espectroscopía Raman. Estas medidas se llevaron a cabo en un microscopio confocal Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 equipado con un láser de He-Cd con una longitud de onda de 325 nm (UV).

El espectro Raman correspondiente a la estructura rutilo del SnO_2 consiste en cuatro modos vibracionales activos, con simetrías B_{1g} (100-200 cm^{-1}), E_g (476 cm^{-1}), A_{1g} (638 cm^{-1}) y B_{2g} (782 cm^{-1}), dos modos IR activos A_{2u} y $3E_u$, y dos modos inactivos A_{2u} y B_{1u} ¹²⁶. En nuestro caso, se observan con claridad los modos E_g , A_{1g} y B_{2g} . Estos modos aparecen representados en la Fig. 3.11, donde

las esferas rosas representan los átomos de O, mientras que las azules representan los átomos de Sn.

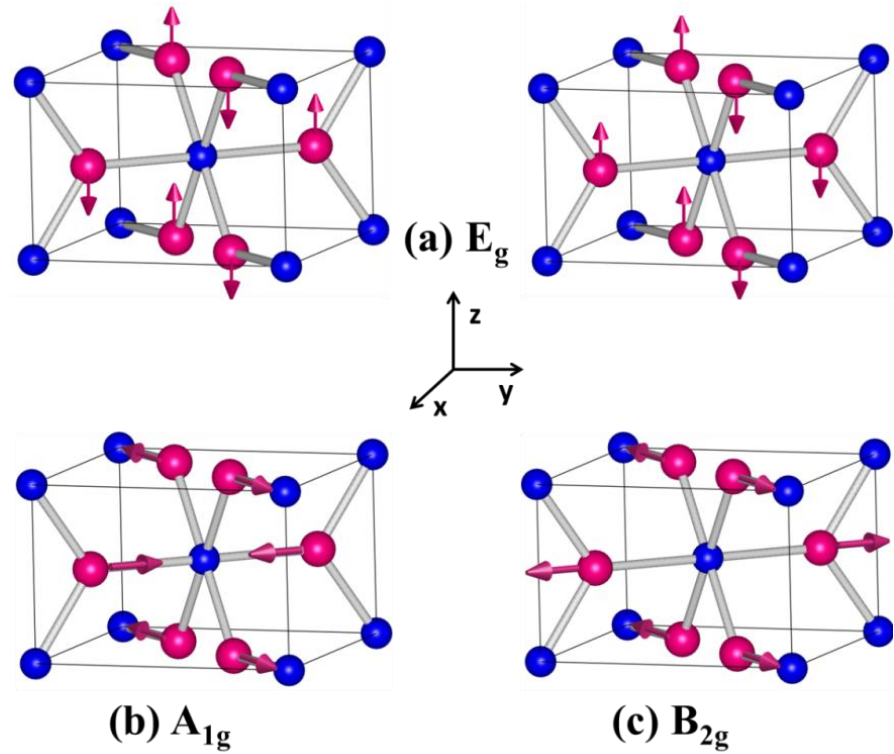


Figura 3.11. Modos vibracionales activos de la estructura rutilo detectados en nuestro caso.

Algunos de estos modos vibracionales son sensibles a la polarización del láser. El tamaño micrométrico de los tubos nos ha permitido realizar un estudio de la señal Raman en función de la polarización del láser respecto al eje longitudinal del microtubo,⁷⁴ es decir, se han realizado medidas de Raman polarizado. Se han realizado varias medidas intermedias entre dos configuraciones opuestas, con la polarización del láser paralela ($\delta=90^\circ$) o perpendicular ($\delta=0^\circ$) al eje longitudinal de los microtubos, como se observa en la Fig. 3.12, en las que se muestran estas dos situaciones extremas. En estas imágenes, dónde se muestran las configuraciones reales $\delta=0^\circ$ y $\delta=90^\circ$, son imágenes ópticas tomadas con el microscopio óptico confocal con el que se realizaron estas medidas. El punto amarillo es el spot real del láser UV de 325nm

con el que se realizaron las medidas. En estas imágenes se observa claramente la microestructura en estudio y cómo está ésta dispuesta respecto a la polarización del láser que aparece representada por una doble flecha de color amarillo.

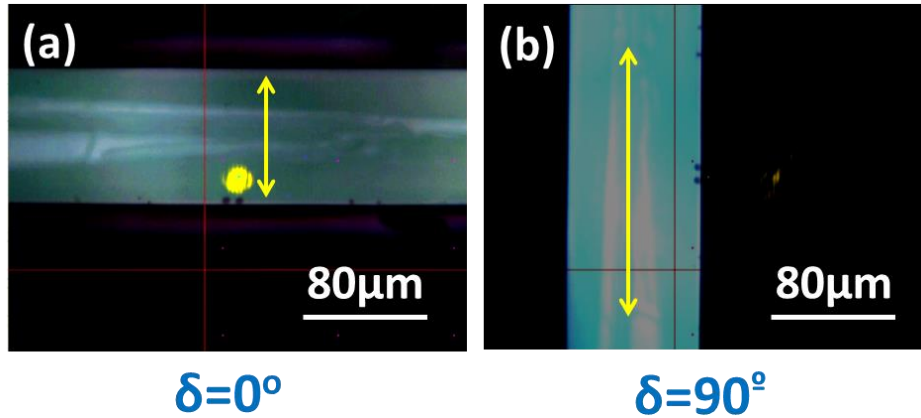


Figura 3.12. Imágenes ópticas de un microtubo MT-Cr5_1400-10h en configuración a) $\delta = 0^\circ$ y b) $\delta = 90^\circ$.

En la Fig. 3.13 se muestran algunos espectros de Raman tomados en diferentes configuraciones de polarización, variando el ángulo δ entre 0° y 90° . En la estructura rutilo del SnO_2 , el modo B_{2g} es extremadamente sensible a la polarización del láser,¹²⁶ por lo que la variación de este modo con respecto a la orientación del microtubo en estudio puede indicarnos la orientación de la superficie estudiada. Como se puede observar en la Fig. 3.13, el modo vibracional B_{2g} , se reduce drásticamente cuando la polarización del láser es paralela al eje longitudinal de los microtubos ($\delta=90^\circ$), lo que indica que la dirección de crecimiento es la $[001]$,¹²⁶ en concordancia con nuestras medidas de EBSD y XRD. Se observa claramente como este modo vibracional alcanza su valor máximo cuando el eje longitudinal del microtubo es perpendicular a la polarización del láser ($\delta=0^\circ$), y como a medida a que este ángulo aumenta ($\delta=45^\circ$), la intensidad de este modo se va viendo reducida hasta alcanzar su mínimo desapareciendo por completo en la configuración paralela ($\delta=90^\circ$). En este trabajo se presenta esta gráfica con sólo tres configuraciones por simplicidad,

pero este estudio se realizó para distintos ángulos, equiespaciados 10° entre el eje de crecimiento de las microestructuras y la polarización del láser. El resto de modos apenas varían su intensidad relativa en función de la polarización del láser. En el detalle insertado de la Fig. 3.13 se muestra un esquema de un microtubo, con las direcciones cristalográficas, en la configuración $\delta=90^\circ$, donde se observa que la dirección de crecimiento es la $[001]$.

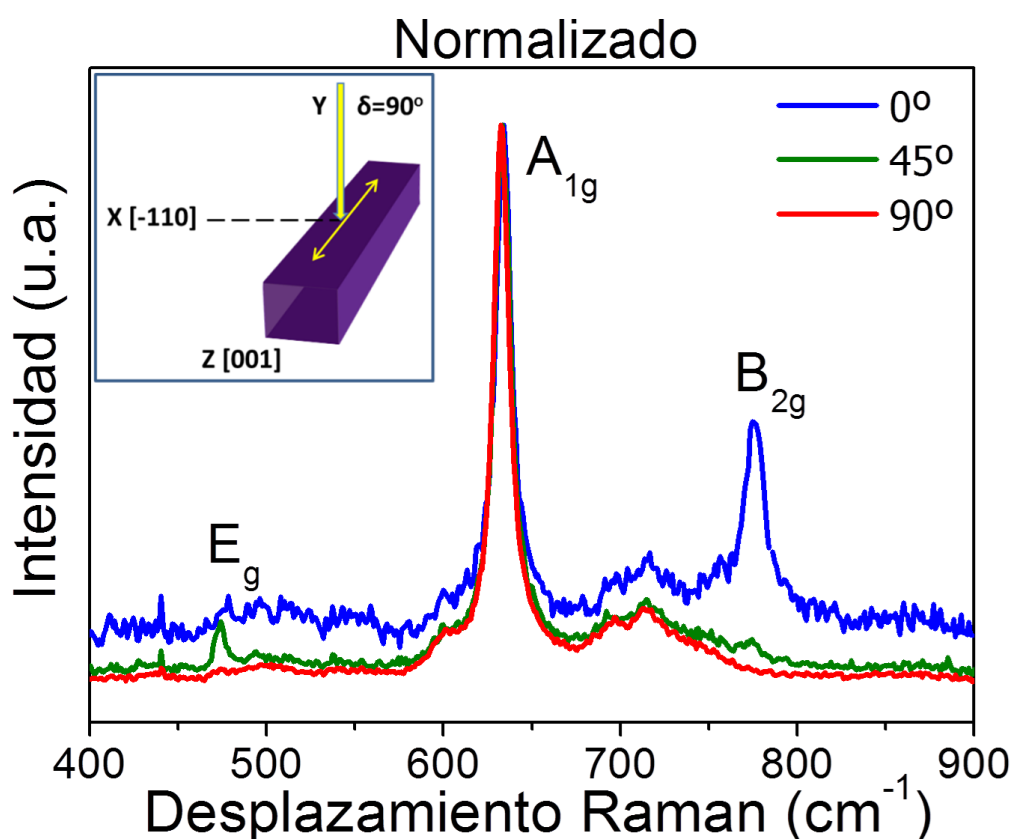


Figura 3.13. Principales modos vibracionales activos de la estructura rutilo en función de δ . En el detalle insertado aparece esquematizada la situación con polarización $\delta=90^\circ$.

Las Figs. 3.14a y 3.14b, por su parte, muestran los espectros Raman normalizados, adquiridos bajo las configuraciones $\delta=0^\circ$ y $\delta=90^\circ$ respectivamente, para microtubos correspondientes a las muestras MT-Cr5-1400-10h y MT-SnO₂-1400-10h, depositados en un sustrato de Si.

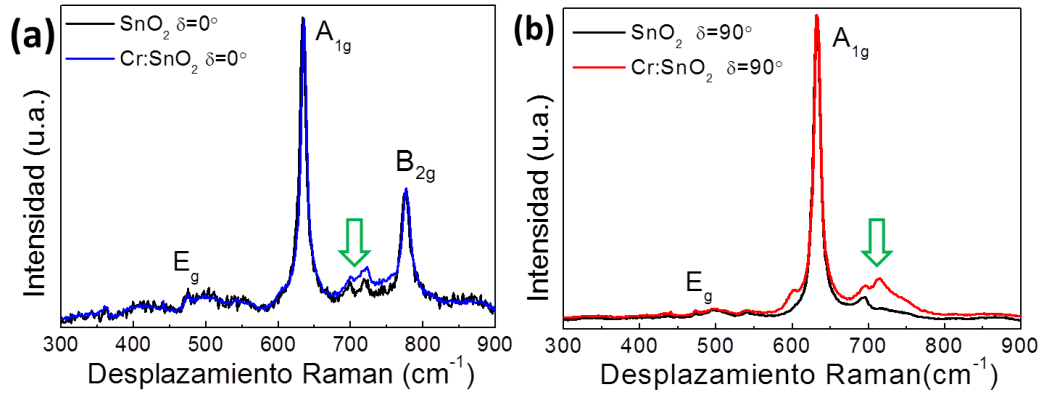


Figura 3.14. Espectros Raman de los microtubos sin dopar y dopados con Cr adquiridos en dos configuraciones (a) $\delta = 0^\circ$ y (b) $\delta = 90^\circ$.

Los espectros Raman de los microtubos de SnO_2 puro se han utilizado como referencia, con el fin de estudiar las modificaciones introducidas en la señal por efecto del dopado. Los espectros Raman, tanto de los tubos dopados como de los tubos sin dopar, muestran características similares, con el modo A_{1g} como dominante en torno a 640cm^{-1} y el modo B_{2g} menos intenso en torno a 780cm^{-1} , siendo éste el que más varía en función de la polarización del láser en ambos casos. El modo E_g , aparece de forma mucho más débil. Aparecen además otros modos vibracionales en la zona situada en torno a 700cm^{-1} , más definidos en el caso de los microtubos de SnO_2 dopados con Cr, marcados con una flecha verde.

3.3. Caracterización electrónica

Con el fin de analizar los efectos introducidos por la incorporación del Cr como dopante en la matriz del SnO_2 , se han llevado a cabo medidas de Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS). Además, también se llevaron a cabo medidas de Fluorescencia de Rayos-X (XRF), con el fin de completar el estudio composicional llevado a cabo mediante EDS. Nótese la diferencia de sensibilidad existente entre EDS y XRF, recogiendo la primera información de una región

mucho más profunda de la muestra (pocos μm), mientras que la técnica XRF se caracteriza por su alta sensibilidad superficial (pocos nm).

Todas estas medidas se llevaron cabo en laboratorio de Radiación Sincrotrón Elettra, situado en Trieste, Italia. Concretamente, las medidas de XAS y XRF en la línea TwinMic y las medidas de XPS en la línea Spectromicroscopy de dicho laboratorio.

3.3.1. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS) y Fluorescencia de Rayos-X (XRF)

Para la realización de las medidas de XAS y XRF, se separaron algunos microtubos MT-Cr5-1400-10h de la superficie de la pastilla y se depositaron en una rejilla de Au que contiene una lámina de polímero en una de sus caras, con el fin de que actúe como sujeción de las microestructuras.

Para llevar a cabo la imagen de XAS, se trabajó en modo de transmisión en condiciones de alto vacío (10^{-7} Torr) en un rango de energías de entre 400 y 700 eV a temperatura ambiente. El sistema hace un barrido fijando el pico del borde $M_{4,5}$ del Sn y genera la imagen representando aquellos píxeles que detecten esa señal. En la Fig. 3.15 se muestra esta imagen XAS y los correspondientes mapas elementales de O, Sn y Cr adquiridos en un microtubo MT-Cr5-1400-10h mediante la técnica XRF. El espectro de XRF, mostrado en la Fig. 3.15b, muestra el pico en 572 eV correspondiente a la línea $L\alpha_{1,2}$ del Cr, lo que confirma la presencia de este elemento en los microtubos. Para obtener las imágenes de XRF, el sistema trabaja de forma análoga a la imagen de XAS, pero en este caso fija las líneas de emisión fluorescentes $L\alpha_{1,2}$ del Sn, $K\alpha_1$ del O y la $L\alpha_{1,2}$ del Cr. El mapa elemental del Cr, indica que este elemento está homogéneamente distribuido a lo largo del microtubo, lo que concuerda con las medidas de EDS, si bien es cierto que la sensibilidad de la técnica XRF es mucho más superficial.

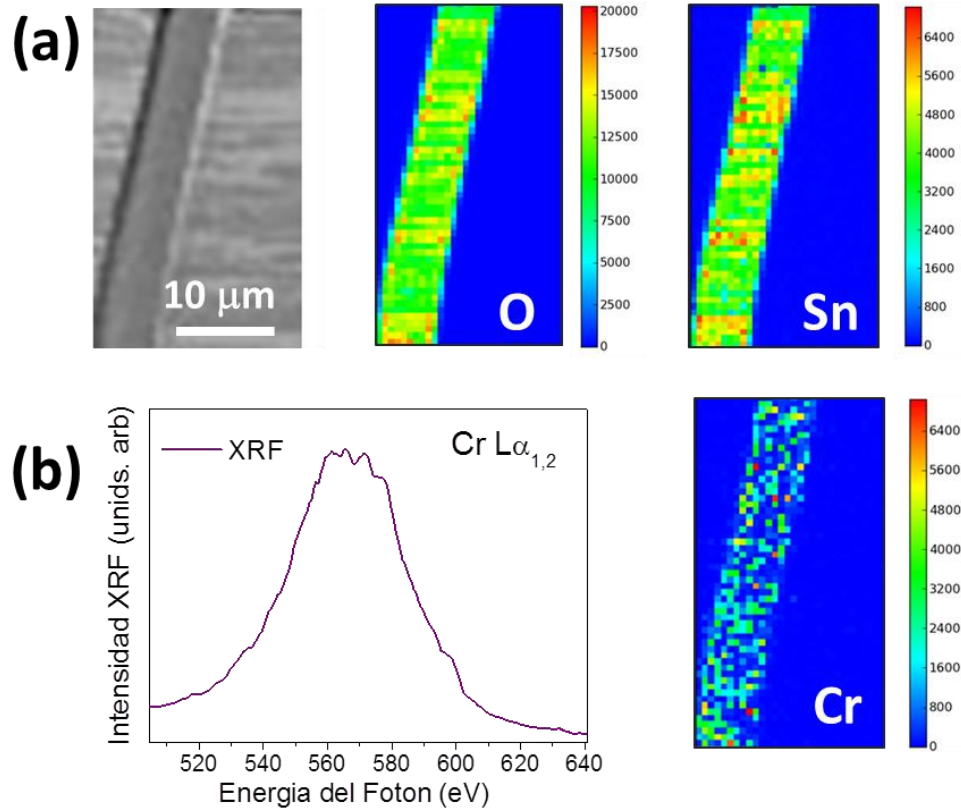


Figura 3.15. (a) Imágenes XAS y XRF mostrando la distribución de O, Sn y Cr en un microtubo.
(b) Espectro XRF adquirido en un microtubo MT_Cr5 mostrando la línea $L_{\alpha 1,2}$ del Cr.

3.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS)

Para la realización de estas medidas, algunos microtubos fueron depositados de forma aislada en un sustrato de In con el fin de evitar contribuciones de la pastilla a la señal de XPS y evitar fenómenos de carga. Las medidas de XPS que se tomaron en microtubos dopados, MT-Cr5-1400-10h, y sin dopar, MT- SnO_2 -1400-10h, aparecen recogidas en la Fig. 3.16.

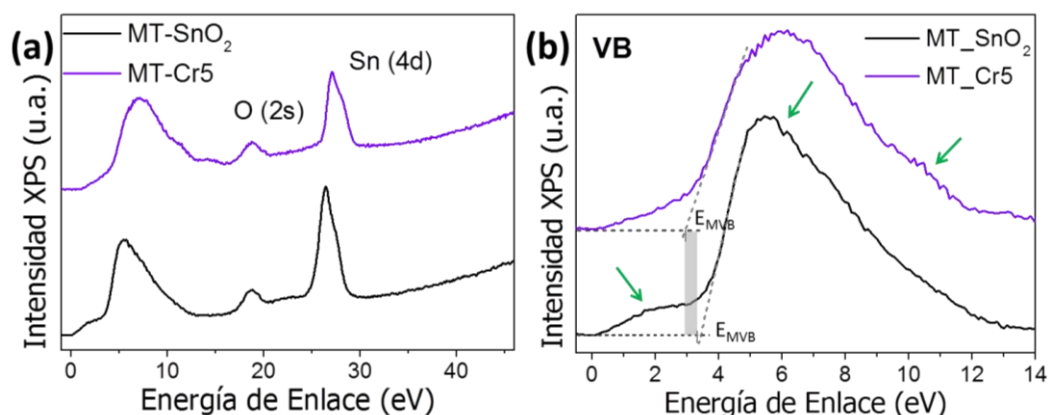


Figura 3.16. (a) Espectro XPS de los microtubos MT- SnO_2 -1400-10h y MT-Cr5-1400-10h. (b) Espectro XPS de la región correspondiente a la BV de los mismos microtubos. Las flechas verdes marcan regiones de interés.

En la Fig. 3.16 se muestra el espectro de XPS adquirido con una energía de 74 eV en microtubos dopados con Cr, MT-Cr5-1400-10h, y sin dopar, MT- SnO_2 -1400-10h, usados como referencia. Los espectros de XPS han sido calibrados con el pico de In (4d) del sustrato, en 16.9 eV. En los espectros de la Fig. 3.16a se pueden observar los picos correspondientes a los estados O (2s) y Sn (4d), junto a la región de la banda de valencia. Cabe destacar que las diferencias que se observan en los niveles O (2s) y Sn (4d) en los espectros XPS, son pequeñas entre la muestra dopada y la sin dopar. A pesar de haber detectado la presencia de Cr en las microestructuras mediante EDS y XRF, en este caso no observamos la presencia del pico Cr (3p), que tiene una banda en torno a 42 eV, que no ha sido observada a pesar de estar dentro del rango estudiado. Esto puede deberse a las diferencias entre las sensibilidades de las técnicas, puesto que dichas sensibilidades dependen de la sección eficaz del elemento y a la energía de la radiación incidente, por lo que la no detección de Cr mediante XPS no entra en conflicto con las medidas anteriores mediante las que sí fue detectado. Además, el XPS es una técnica extremadamente superficial, por lo que este hecho también puede ser responsable de no haber detectado el Cr. Sin embargo, en la región de la banda de valencia (XPS-BV), representada en la Fig. 3.16b, se observan de

forma mucho más clara las variaciones en la estructura electrónica de las muestras analizadas en función del dopado con Cr. El espectro XPS-BV del SnO₂ sin dopar muestra un pico característico en torno a 5 eV y un hombro alrededor de los 10 eV. Otro hombro, más débil, en torno a 2 eV puede apreciarse también en el espectro del SnO₂ sin dopar. Estos hombros a los que se hace referencia aparecen marcados con flechas verdes en el espectro de la Fig. 3.16. Además, el espectro XPS-BV de las muestras dopadas con Cr, también muestra un ensanchamiento del pico en 5 eV, hecho que será discutido más tarde. La posición relativa del nivel de Fermi con respecto al máximo de la banda de valencia, disminuye en las muestras dopadas con Cr en aproximadamente 0.5 eV, como puede observarse en la Fig. 3.16b.

3.4. Discusión

Resulta muy interesante la posibilidad de fabricar microestructuras alargadas de óxidos semiconductores, como el SnO₂, que pueden resultar extremadamente útiles en ciertas aplicaciones electrónicas, de energía o fotónicas como guías de luz o LEDs.¹²⁷ Además, la fabricación de estructuras con morfología tubular está despertando un creciente interés en la actualidad en aplicaciones optoelectrónicas, en sensores y en detectores¹²⁸⁻¹³¹ debido a su peculiar morfología. En algunas de estas aplicaciones se requiere de una cavidad, ya sea para usarla como tal o para rellenarla de otro material, lo que hace que resulten muy interesantes en la fabricación de los llamados “lab-on-chip” es decir dispositivos tecnológicos, tales como sensores o detectores, de tamaño reducido. Recientemente, se han descrito estructuras tubulares de ZnO rellenas de Sn, que actúan como nanosoldadores o nanotermómetros,¹³² así como aplicaciones en microláseres.¹³³ Cabe resaltar, que este tipo de aplicaciones han sido desarrolladas principalmente en ZnO, y muy pocos trabajos se centran, como éste, en microtubos de SnO₂. Además, el crecimiento de estructuras tubulares de este material, es un proceso complejo que a menudo requiere unas condiciones de síntesis muy exigentes. Se han publicado diversos procedimientos que en la

mayoría de los casos producen estructuras tubulares mesoporosas y policristalinas.¹³⁴⁻¹³⁷ En este trabajo, utilizando un método de evaporación-condensación sin catalizadores, conocido como vapor-sólido (VS), se han crecido, de forma controlada, una gran cantidad de estructuras tubulares con alta cristalinidad.

En trabajos anteriores, ya se habían estudiado microtubos de SnO_2 crecidos por el método vapor-sólido,⁶⁹ los cuales presentan una serie de ventajas en contrapunto a otros métodos de fabricación, como son la sencillez del método, el gran número de estructuras crecidas, la ausencia de catalizadores y plantillas de crecimiento, y la posibilidad de realizar un dopado *in situ*. En la literatura científica se encuentran otros métodos de crecimiento. Xu *et al.*,¹³⁸ fabrican microtubos porosos de SnO_2 mediante la descomposición térmica del SnC_2O_4 , dando lugar a estructuras tubulares con una relación de aspecto muy baja entre la dimensión longitudinal y las transversales, en muchos casos cercana al 1:1. Por su parte, Wang *et al.*⁵⁶ fabricaron microestructuras tubulares de SnO_2 mediante la técnica de *electrospinning*, dando lugar a unas estructuras muy irregulares y que se degradan muy rápido. Sin embargo, en nuestras estructuras, las relaciones de aspecto pueden llegar a valores de 30:1, lo cual puede ser muy interesante en algunas aplicaciones. Son estructuras que presentan buena calidad cristalina y elevada estabilidad.

Existen diversos mecanismos de crecimiento que explican la aparición de estructuras tubulares, por lo general basados en ZnO . Algunos autores, atribuyen el crecimiento de estructuras tubulares de ZnO a la aparición de defectos extensos, como las dislocaciones, en concreto proponen un crecimiento promovido por dislocaciones helicoidales, en el que la energía de avance de la dislocación es menor que la energía superficial necesaria para crear una superficie interna, dando lugar a una estructura hueca.¹³⁹⁻¹⁴⁰ Wei *et al.*¹⁴¹ proponen un crecimiento a partir de varillas hexagonales de ZnO , en las que la

superficie superior presenta una mayor solubilidad, produciéndose un cráter que más tarde da lugar a estructuras tubulares. Otros autores, por su parte, achacan el origen a un mecanismo basado en la coalescencia de estructuras de mucho menor tamaño. En concreto, Zhan et al.¹⁴² proponen un mecanismo de crecimiento, de nuevo a partir de microvarillas hexagonales de ZnO, cuyas caras empiezan a dividirse y a crecer en la dirección axial, para acabar dando lugar a multitud de nanohilos que acaban llegando a su coalescencia y, por tanto, dando lugar a las caras laterales de las microestructuras tubulares. Existe también, otra propuesta de crecimiento de estructuras tubulares de ZnO a partir de microvarillas de Zn metálico, como argumentan autores como Gao et al. y Dong et al.¹⁴³⁻¹⁴⁴ Estos autores mantienen que el crecimiento de sus estructuras tubulares de ZnO, se produce como consecuencia de la oxidación preferente de las caras laterales de las microvarillas de Zn metálico, y la menor energía superficial de estas, simultáneamente a un proceso de sublimación del núcleo de Zn. Las estructuras tubulares son también muy frecuentes en materiales con estructura rutilo, tales como el TiO₂,¹⁴⁵ o el RuO₂.¹⁴⁶ Sin embargo, el estudio de los mecanismos de crecimiento en este tipo de materiales está mucho menos estudiado. En otro material con estructura rutilo, como es el GeO₂, Niwa et al.,¹⁴⁷ proponen que el crecimiento de sus microtubos de GeO₂ está basado en el crecimiento inicial de un cristal sinterizado que va desarrollándose para formar las caras (110) de la estructura rutilo, por ser las de menor energía, convirtiéndose en un cristal rectangular hueco, que al crecer a lo largo del eje-c, por ser la dirección [001] la de menor energía, da lugar a una estructura tubular. En nuestro caso, podemos descartar varios de los crecimientos anteriores. No se han observado la presencia de evidencias de un crecimiento basado en dislocaciones helicoidales, ni tampoco podemos apoyarnos en un crecimiento a partir de microvarillas metálicas puesto que en nuestro caso partimos ya del óxido como precursor. Sin embargo, en la superficie de la pastilla se ha observado la presencia de cristales con geometría tetragonal (hábito cristalino de la estructura rutilo), cuyo crecimiento preferente

de las aristas de la base podría dar lugar a la formación de estructuras tubulares, cuyas caras se formen además, por la coalescencia de diversos nanohilos y microhilos, lo que explicaría la irregularidad observada en las caras interiores de los tubos. Este fenómeno de coalescencia se encuentra reproducido en el esquema de la Fig. 3.9. Los cristales a partir de los cuales crecen los microtubos pueden observarse en la base de los microtubos mostrados en la Fig. 3.1c. Los microtubos están unidos a la superficie de la pastilla por esos cristales de gran tamaño, por lo que los microtubos son macizos al principio, haciéndose huecos a lo largo de su crecimiento, como consecuencia de la existencia de direcciones energéticamente preferentes. Este hecho explica, que dentro de los microtubos observados, algunos presenten una sección hueca prácticamente constante, a excepción de una pequeña región próxima a la base, y otros, por otro lado, presenten una sección interna variable, como se representa en el esquema de la Fig. 3.17. Este hecho puede deberse a que los diferentes tubos observados se encuentran en diferentes etapas del proceso de crecimiento o se hayan fracturado, mostrando parcialmente la parte más cercana a la base.

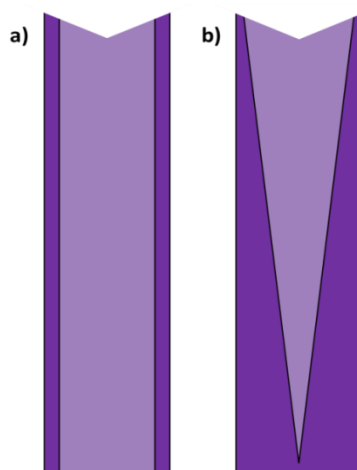


Figura 3.17. Esquemas de (a) un tubo con sección interna constante y (b) con sección interna decreciente.

Otro motivo de interés, y por tanto de estudio, es el proceso de dopado de este tipo de materiales, puesto que mediante él somos capaces de modificar algunas propiedades intrínsecas del material matriz. El dopado con metales de transición ha sido ampliamente estudiado por diversos autores¹⁴⁸⁻¹⁵¹ demostrando su interés entre la comunidad científica y, más concretamente, el dopado con Cr resulta de gran relevancia en aplicaciones optoelectrónicas debido a que se trata de un ion ópticamente activo y con aplicaciones magnéticas.^{76, 83, 152} Aunque el dopado con Cr ya ha sido estudiado tanto en la matriz del SnO_2 , en forma de láminas delgadas⁸³ y nanopartículas,¹⁵³ como en micro- y nanoestructuras de otros óxidos semiconductores, tales como el Ga_2O_3 ⁷⁶ y el TiO_2 ,⁷⁴ es muy escaso el trabajo que se ha realizado sobre el dopado con Cr en micro- y nanoestructuras alargadas de SnO_2 .

Se ha observado que las microestructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ crecen con unas condiciones muy determinadas utilizando el mismo tratamiento que para el caso del SnO_2 sin dopar. Esto es, un tratamiento que consta de una rampa de subida hasta la temperatura deseada, 1400 °C, una meseta de 10h a esa temperatura, y un descenso de la temperatura del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente, con un flujo de argón de 1,5 l/min. Por lo tanto, se observó, que el dopante no modificaba la ventana de crecimiento de las estructuras. Maestre *et al.*⁷⁰ observaron este mismo hecho al dopar microtubos de SnO_2 con Er, donde la presencia del dopante no introducía modificaciones en el tratamiento necesario para el crecimiento de los microtubos.

En este trabajo se han obtenido microtubos de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ de gran tamaño, con secciones de cientos de μm y longitudes que alcanzan varios mm. Desde el punto de vista morfológico, se obtuvieron ciertas modificaciones introducidas como consecuencia del dopado. Estas modificaciones son el crecimiento de un mayor número de estructuras, la presencia de caras más lisas en los microtubos y la aparición de tubos terminados en cuatro puntas, hecho que ya se había

observado en trabajos anteriores llevados a cabo en microtubos de TiO_2 dopados con Cr.⁷⁴ Dado que el TiO_2 también presenta estructura rutilo, y que los microtubos del SnO_2 sin dopar no presentan este tipo de terminación, pensamos que la terminación en cuatro puntas es un efecto introducido por el Cr cuando se encuentra en matrices con simetría rutilo.

Los microtubos crecen a lo largo de la dirección [001] y están formados por superficies laterales de la familia {110}, como demuestran los resultados de XRD y EBSD. Estas superficies son las más estables en materiales con estructura rutilo, tales como el SnO_2 y el TiO_2 .^{66, 154} En otros trabajos de fabricación de microtubos de SnO_2 por distintos métodos, también se observó que las caras laterales de los microtubos pertenecían a la familia de planos (110).^{56-57, 138} De hecho, esta orientación es la que se considera la más común en el SnO_2 ,¹⁵⁵ lo que concuerda con los resultados publicados por Maestre *et al*⁶⁹ en microtubos de SnO_2 puro. Varios autores, como Beltran *et al.*,¹⁵⁶ calcularon las condiciones de estabilidad y la energía de las distintas superficies del SnO_2 . Sus cálculos indicaron que la superficie (110) es la más estable, lo que concuerda con los resultados mostrados en este trabajo. Vázquez *et al.*,⁷⁴ estudiaron mediante XRD, EBSD y Raman Polarizado la morfología y estructura cristalina de microtubos de TiO_2 dopados con Cr, obteniendo que los planos que formaban las facetas de los tubos pertenecían también a la familia {110}. Siguiendo este trabajo, mediante espectroscopía Raman polarizada se estudiaron los distintos modos de vibración correspondientes a la estructura rutilo del SnO_2 , sirviéndonos de la anisotropía de los mismos para confirmar la dirección de crecimiento de los microtubos. Como publicó Livneh *et al.*,¹²⁶ el modo B_{2g} es el más idóneo en el caso del SnO_2 para determinar las direcciones de crecimiento de las diferentes estructuras, por ser el más sensible a los cambios en la polarización del láser. Este efecto se debe a la variación de las componentes del tensor de dispersión Raman en función de la orientación del cristal y de la geometría de la polarización. Aunque el trabajo de estos autores es extrapolable a cualquier material con estructura rutilo, los modos

vibracionales idóneos para el estudio de las direcciones de crecimiento en cada caso son diferentes, siendo por ejemplo el modo A_{1g} el más sensible para el TiO_2 ⁷⁴ y el E_g en el caso del RuO_2 .¹⁵⁷ En los espectros Raman tomados sobre los microtubos se observa que siempre el modo A_{1g} es el dominante, el B_{2g} aparece también (dependiendo de la polarización) aunque menos intenso, y por último el modo E_g es muy débil. El modo B_{1g} ($100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) no somos capaces de detectarlo en nuestras muestras. Estos modos A_{1g} y B_{2g} están relacionados con movimientos de elongación y contracción de los enlaces Sn-O, concretamente, con el movimiento de los aniones de O con respecto a los cationes de Sn, ortogonalmente al eje c, como explica Zhou *et al.* en trabajo,¹⁵⁸ lo que explica el debilitamiento del modo B_{2g} cuando trabajamos en configuración $\delta=90^\circ$. Este hecho nos indica que la dirección de crecimiento de los tubos es la $[001]$, en concordancia con las medidas de XRD y EBSD. El modo traslacional E_g , relacionado con el movimiento de los aniones de O a lo largo del eje c,¹⁵⁸ aparece muy débil en todos los espectros.

Por otra parte, en los microtubos de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$, estudiados en este capítulo, durante el análisis de los patrones de XRD, no se observaron desplazamientos en los picos correspondientes al SnO_2 en función de la concentración inicial de Cr, lo que podría atribuirse a una posible sustitución de los cationes Sn^{4+} presentes en el SnO_2 , por cationes Cr^{3+} , y parcialmente por iones Cr^{4+} , dada la similitud entre los radios iónicos de estos cationes, con dimensiones de 0.64\AA , 0.62\AA y 0.55\AA , respectivamente,¹⁵⁹ así como a la baja concentración del dopante.

El Cr está presente como dopante en los microtubos de forma homogénea, como se desprende de las medidas de XRF, y se encuentra en concentraciones en torno al 1% at., independientemente de la cantidad de Cr_2O_3 utilizado en la mezcla precursora, como se concluye de las medidas de EDS. Esta concentración tan baja tan solo fue superada ocasionalmente en las caras internas de algunos tubos, alcanzando valores del 1.2% at, hecho que puede deberse a la diferente

difusividad entre las caras externas e internas de los cationes de Cr. Sin embargo, en la superficie de la pastilla, sobre la que crecen las estructuras, las concentraciones de Cr medidas alcanzaban valores del 57% at. Este hecho ya se había observado al dopar microtubos de SnO₂, crecidos por el mismo método de vapor-sólido, con Er.⁷⁰ En este caso, las concentraciones de Er medidas en los microtubos por EDS, alcanzaron valores de entre 0.3-0.5% at., independientemente de la cantidad de Er en la mezcla precursora, mientras que en la superficie de la pastilla se midieron concentraciones cercanas al 25% at. Los autores atribuyen la baja solubilidad del Er en la red del SnO₂, principalmente, a la diferencia entre los radios iónicos del Sn y el Er, provocando que concentraciones de Er superiores al 0.5% sean difícilmente obtenibles mediante este método. Sin embargo, en nuestro caso atribuimos la baja concentración de Cr, al menos en parte, a la elevada temperatura de fusión del Cr₂O₃ (~2400 °C) en contrapunto con la del SnO₂ (~1600 °C). Debido a la temperatura a la que se llevan a cabo los tratamientos (1400 °C), son principalmente el Sn y el O, quienes forman el material en fase vapor que da lugar a las microestructuras de SnO₂. El Cr se introduce por tanto en el SnO₂ una muy pequeña cantidad, dejando además, una pastilla más rica en Cr. Debido a este hecho, la superficie de la pastilla queda muy rica en Cr, como indican los resultados de análisis composicional mediante EDS. Por otro lado, en microplacas de SnO₂ dopadas con Mn se detectaron concentraciones del dopante por EDS de en torno al 1.6% at.¹⁶⁰ Todas estas circunstancias nos hacen pensar en que el dopado que permite el método vapor-sólido es limitado, en comparación con otras técnicas como la implantación iónica, que permite niveles de dopado muy altos.

En los espectros Raman, también se observa un ligero incremento en la intensidad de los picos de la zona en torno a 700cm⁻¹ en los microtubos dopados con Cr que aparece marcado con flechas en la Fig.3.14. Este aumento relativo de la intensidad en torno a los 700cm⁻¹ en los tubos dopados, más evidente en la configuración $\delta=90^\circ$, podría estar asociado con la activación del modo activo IR

A_{2u} LO del SnO_2 . Como explica Abello *et al.* en su trabajo,¹⁶¹ la relajación de la regla de selección $k=0$ es progresiva cuando aumenta el desorden en la red o cuando disminuyen las dimensiones del material (efectos de tamaño). Concretamente, los modos IR pueden activarse debido a cambios estructurales que introducen desorden, lo que produce una relajación de la regla de selección $k=0$, como ya han reportado diversos autores.^{158, 161} En nuestro caso, el proceso de dopado con Cr puede generar defectos estructurales que podrían explicar el aumento de la intensidad relativa de los modos Raman presentes en la región de 700cm^{-1} . Matthew *et al.*,¹⁶² también detectaron un modo Raman muy débil en torno a 700cm^{-1} en SnO_2 dopado con Fe, donde la sustitución de iones Sn^{4+} por iones Fe^{3+} tiene lugar, lo que introduciría cierto desorden en la red del SnO_2 debido a la diferencia de radios iónicos y a la generación de vacantes de oxígeno u otros defectos inducidos por el dopado. Por analogía, podemos atribuir el ligero aumento de la intensidad relativa de los modos en torno a 700 cm^{-1} al desorden introducido en la red como consecuencia de la posible sustitución de los iones Sn^{4+} por cationes Cr^{3+} , si bien no puede descartarse una sustitución parcial por iones Cr^{4+} .

Con el fin de estudiar la estructura electrónica de nuestras microestructuras y las modificaciones introducidas en la misma por efecto del dopado, se recurrió a la técnica de XPS. Se trata de una técnica muy apropiada para la detección de elementos, su cuantificación, si es posible, y el estudio de los estados de oxidación de los átomos que forman el material, con una alta sensibilidad superficial de pocos nm. En los espectros de XPS obtenidos se observó la presencia de los picos correspondientes a los orbitales O (2s) y Sn (4s). El hecho, de que no se observe ningún pico asociado al Cr en todo el rango de energías estudiado, puede deberse a que el Cr se encuentra localizado en los microtubos a una profundidad en la que no es detectable por esta técnica, caracterizada por su marcada sensibilidad superficial. En la zona de la BV por su parte, en las muestras sin dopar, se observó la presencia del máximo

característico del SnO₂ en torno a 5 eV, y la presencia de un hombro cercano a los 10 eV, que está atribuido al orbital O (2p) y a la hibridación de éste orbital con los orbitales Sn (5s) y Sn (5p).¹⁶³⁻¹⁶⁵ Además, también se observó la presencia de un hombro mucho más débil en torno a 2 eV, que está relacionado con orbitales Sn (5s) en superficies reducidas de SnO₂, con características electrónicas similares al SnO. En las superficies deficitarias en oxígeno del SnO₂, puede alcanzarse la neutralidad de carga reduciendo el Sn⁴⁺ superficial por Sn²⁺. Por consiguiente, es posible que se formen regiones localmente similares al SnO en superficies de SnO₂, formadas por la reducción del Sn debido a la eliminación de los enlaces de oxígeno en las superficies (110), lo que estaría asociado a la presencia del hombro en torno a 2 eV en el espectro de XPS. La aparición de superficies con coordinación local similar al SnO ya se ha observado en otros casos, como en el estudio realizado por Herrera et al.¹⁶⁰ en microplacas de SnO₂ dopadas con Mn. En nuestro caso, la intensidad relativa del hombro en 2 eV se ve reducida en los microtubos dopados, como se observa en la Fig. 15b. Este hecho podría indicar que la presencia del Cr provoca una menor reducción de la superficie del SnO₂, lo que se traduciría en una disminución de la intensidad del hombro en 2 eV en el espectro XPS-BV. Además, el espectro XPS-BV de las muestras dopadas con Cr, también muestra un ensanchamiento del pico en 5 eV, como se explicó anteriormente, lo se relaciona con cierto desorden local en superficie, que en nuestro caso atribuimos a la presencia del dopante y a la generación de defectos.¹⁶⁶ Que el Cr introduzca cierto desorden en la red, coincide con los resultados de Raman, en los que los modos vibracionales en torno a 700 cm⁻¹, asociados a desorden en la red, se veían incrementados en las muestras dopadas. El hecho de que la posición relativa del nivel de Fermi con respecto al máximo de la BV, disminuye en torno a 0.5 eV, en las muestras dopadas, nos indica un menor carácter tipo-n del SnO₂ inducido por la presencia del Cr. Un comportamiento similar ha sido observado en otros óxidos semiconductores como el In₂O₃ dopados con metales de transición como el Mn

¹⁶⁷. En dicho trabajo Maestre *et al.* observaron que el nivel de Fermi disminuía en 0.47 eV con respecto al máximo de la banda de valencia en las muestras dopadas con Mn, lo que indicaría que el Mn induce un dopado menos tipo-n, provocado por la incorporación de iones Mn²⁺. La elevada conductividad de los óxidos transparentes conductores suele deberse a defectos intrínsecos en el material. En el caso concreto del SnO₂ intrínseco, esta elevada conductividad está asociada principalmente a las vacantes de oxígeno que introducen niveles donores poco profundos cerca de la BC ¹⁶⁸⁻¹⁷¹. El hecho de que en las muestras dopadas con Cr este carácter tipo-n se vea reducido, en superficie, podría explicarse debido a que de alguna manera se vean reducidas las vacantes de oxígeno, en superficie también, como consecuencia del dopado.

Además de las modificaciones introducidas por el dopante en las microestructuras de SnO₂ en cuanto a morfología, estructura y composición, también se han observado otras modificaciones como son la coloración morada observada en los microtubos dopados con Cr y las modificaciones en las propiedades ópticas. Estas nuevas modificaciones serán estudiadas en el próximo capítulo.

3.5. Conclusiones

En el presente capítulo se han estudiado el crecimiento y caracterización morfológica, estructural y composicional de microestructuras, principalmente microtubos, de SnO₂ dopadas con Cr. El método de crecimiento utilizado ha sido el vapor-sólido, utilizando polvo de SnO₂ como precursor para el crecimiento de las microestructuras puras utilizadas como material de referencia, y una mezcla de SnO₂ y Cr₂O₃ para las microestructuras dopadas con Cr.

Se han obtenido microestructuras con distintas morfologías: tubulares, varillas y placas, en este mismo orden de abundancia, aunque las que centran el estudio de este capítulo son los microtubos. El tratamiento más idóneo para el crecimiento de los microtubos dopados con Cr es un tratamiento simple a 1400°C

durante 10h con un flujo de 1,5 l/min. Las diferencias tan significativas en la temperatura de fusión existentes entre las especies precursoras dan como resultado pastillas muy ricas en Cr, alcanzando concentraciones de hasta el 57% at. de Cr, y microestructuras con bajos dopados, si bien se ha observado que se llega a un límite de solubilidad en la incorporación del dopante en la red del SnO₂ cercano al 1% at., como muestran los resultados de EDS. La cantidad de Cr incorporada en las microestructuras no varía en función de la concentración inicial de Cr₂O₃ en la mezcla precursora.

Mediante el análisis de las estructuras tubulares con XRF, se confirmó la presencia del Cr como dopante en las estructuras y se observó, que éste estaba distribuido homogéneamente a lo largo de su longitud.

De los resultados que se desprenden de las diferentes técnicas de caracterización estructural (XRD, EBSD y Raman) se ha observado que las caras laterales que forman los microtubos pertenecen a la familia de planos {110} y que la dirección de crecimiento es la [001].

Las distorsiones en la red introducidas por la presencia del dopante se hacen notar en un aumento de los modos vibracionales IR en el espectro Raman en torno a la zona de 700 cm⁻¹, lo cual pudiera estar relacionado con la generación de defectos estructurales. Además, a este hecho se le suma el ensanchamiento del pico en torno a 5 eV en el espectro XPS-BV en las muestras dopadas, lo que se asocia también a efectos de desorden en la red. El hecho, por otra parte de que el hombro centrado en torno a 2 eV, en el espectro XPS-BV, nos hace pensar en que la presencia del Cr provoque una menor reducción de la superficie del SnO₂. Por último, que la posición relativa del nivel de Fermi con respecto a la BV se vea reducida unos 0,5 eV en las muestras dopadas, nos indica un menor carácter tipo-n.

4

Propiedades

ópticas de microestructuras de SnO_2 dopadas con Cr: aplicaciones en resonancias ópticas y guiado de luz

En este capítulo cuarto se van a estudiar y analizar las propiedades ópticas de las microestructuras de SnO_2 sin dopar y dopadas con Cr, cuyo crecimiento y caracterización morfológica, estructural y composicional se describió en el capítulo anterior. Estas microestructuras corresponden a microtubos, microvarillas y microplacas.

Las propiedades ópticas de las microestructuras van a estudiarse mediante técnicas de microscopía óptica, catodoluminiscencia (CL) en un SEM y fotoluminiscencia (PL) en un microscopio confocal. Se analizará la influencia del dopado con Cr en la luminiscencia, así como el comportamiento de estas estructuras como resonadores ópticos y como guías de luz.

4.1. Caracterización óptica de microestructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$

4.1.1. Microscopía óptica

Mediante microscopía óptica se ha observado la coloración de las microestructuras de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$. Como referencia se ha elegido la muestra MT-Cr5-1400-10h. Como ya vimos en el capítulo anterior, concretamente en la Fig. 3.3, las estructuras dopadas con Cr son parcialmente transparentes al visible pero presentan una notable coloración morada a diferencia de las muestras de SnO_2 sin dopar.

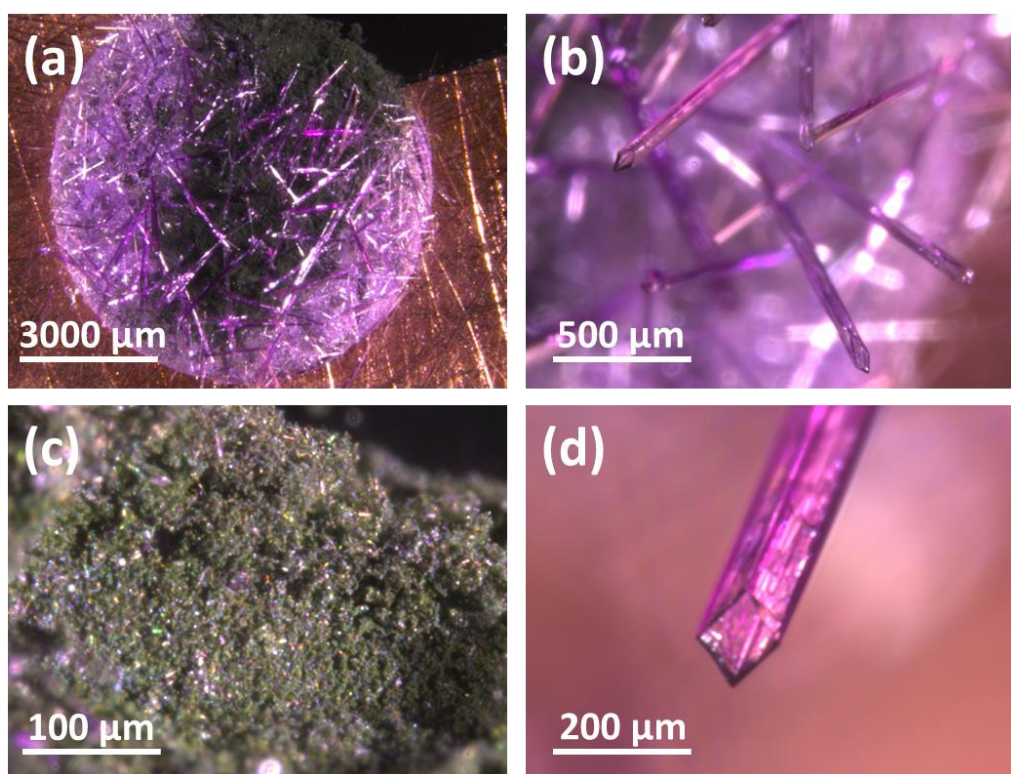


Figura 4.1: Imágenes ópticas de (a) aspecto de la muestra MT-Cr5-1400-10h con una alta concentración de microestructuras crecidas en su superficie, (b) varios microtubos, (c) superficie de la pastilla y (d) detalle del extremo de uno de los microtubos.

Esta coloración morada puede observarse también en la imagen óptica de la Fig. 4.1a donde se muestra el aspecto general de la pastilla tras el tratamiento

térmico, cuya superficie aparece recubierta por una gran densidad de microestructuras. En la imagen óptica de la Fig. 4.1b, se observan varias estructuras tubulares emergiendo desde la superficie de la pastilla, donde puede apreciarse esta coloración morada característica de las estructuras de SnO₂ dopadas con Cr. Por otro lado, la superficie de la pastilla presenta una coloración verde, Fig. 4.1c, como consecuencia de la elevada cantidad de Cr₂O₃ presente en ella, confirmada mediante los resultados de EDS y XRD. Por último, en la Fig. 4.1d, puede observarse en más detalle una imagen ampliada del extremo de uno de los microtubos, que en este caso presenta sección cuadrada. El resto de microestructuras crecidas a empleando diferentes concentraciones de Cr₂O₃ en el material precursor muestran una coloración similar a la observada en la figura 4.

4.1.2. Catodoluminiscencia

Para continuar con el estudio de las propiedades ópticas de los microtubos de SnO₂: Cr, se realizaron medidas de CL.

Las medidas de CL se realizaron en el interior de un SEM con un potencial de 20 kV. Además, estas medidas se realizaron a baja temperatura (T~100 K), ya que a temperatura ambiente la señal de CL de las muestras dopadas con Cr era muy débil. Este estudio se llevó a cabo en microestructuras tubulares, por ser las más abundantes y porque gracias a su tamaño, éramos capaces de enfocar el haz de electrones del SEM en microestructuras individuales.

En primer lugar, se analizó la emisión catodoluminiscente del SnO₂ sin dopar, que se muestra en la Fig. 4.2 con el fin de utilizarlo como referencia.

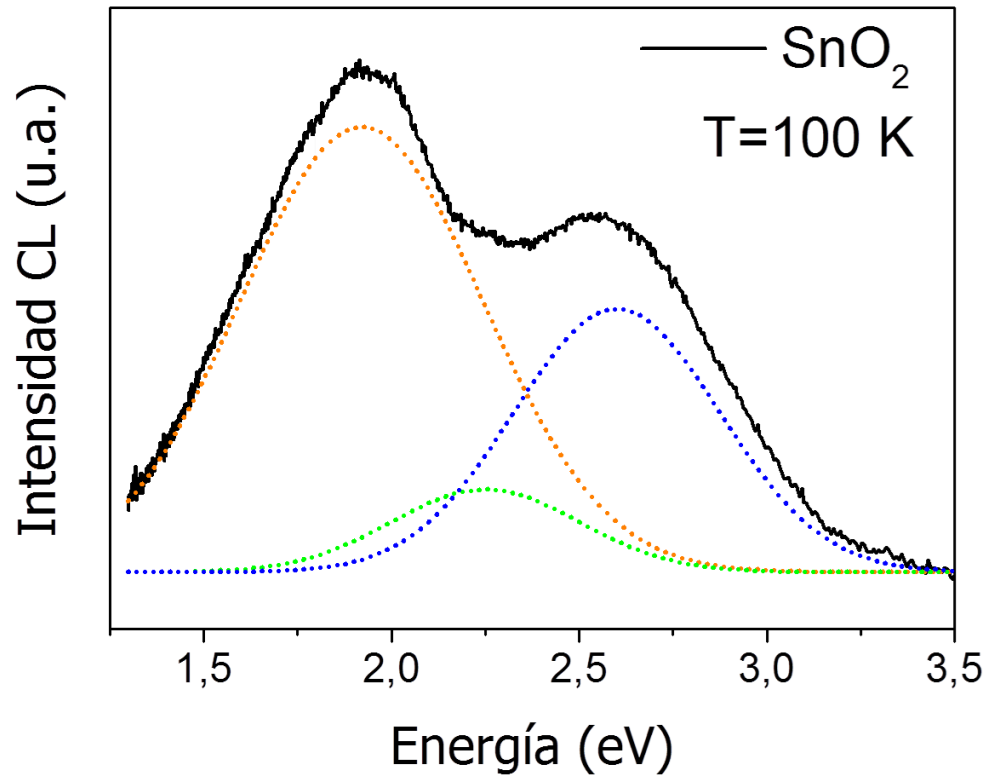


Figura 4.2. Espectro de CL del SnO_2 adquirido a 100 K. En el espectro se incluye la deconvolución de la señal de CL en tres bandas.

En el espectro de la Fig. 4.2 se puede observar la emisión del SnO_2 puro con la deconvolución de las tres bandas que lo forman. Como vemos, el SnO_2 sin dopar presenta una emisión ancha en el rango visible formada por tres bandas bien diferenciadas: una banda centrada en 1.94 eV, conocida como banda naranja, una banda en 2.25 eV, banda verde, y una última en 2.58 eV, conocida como banda azul. Las dos primeras bandas (naranja y verde) están asociadas a vacantes de oxígeno, mientras que la última (azul) está asociada con defectos superficiales.^{69, 172} Es común que estas bandas aumenten o disminuyan su intensidad relativa dependiendo de diversos factores como son los defectos, el dopado, la energía de excitación o la temperatura.

Una vez analizadas las emisiones características del SnO_2 puro, vamos a estudiar las modificaciones introducidas por el dopado con Cr.

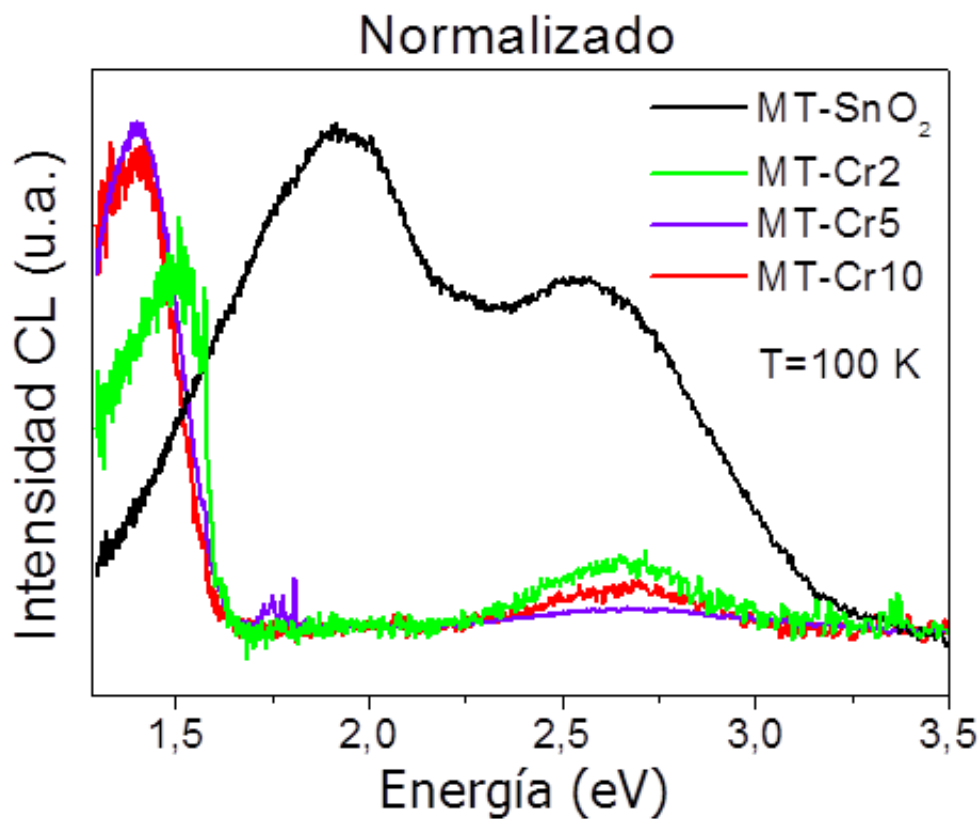


Figura 4.3. Espectro de CL normalizados de los microtubos de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ crecidos a partir de distintas concentraciones de Cr_2O_3 en la mezcla precursora. También se incluye un espectro de referencia de microtubos de SnO_2 sin dopar.

En los espectros normalizados de la Fig. 4.3, se pueden observar las emisiones de CL características de los microtubos de SnO_2 puros y dopados con distintas concentraciones de Cr_2O_3 (2, 5 y 10% wt. en la mezcla inicial), MT-Cr2, MT-Cr5 y MT-Cr10, adquiridos a 100 K. Como se observa en los espectros de la Fig 4.3., el dopante introduce notables modificaciones en la respuesta catodoluminiscente del material matriz. La primera diferencia que se desprende de los espectros es que mediante el dopado con Cr se produce un fuerte descenso de la emisión visible asociada al SnO_2 . Concretamente, las emisiones asociadas a vacantes de oxígeno (naranja y verde) prácticamente desaparecen, quedando tan sólo la emisión azul con una intensidad relativa muy reducida. Se observa

también que las emisiones de los microtubos crecidos a partir de las tres diferentes concentraciones iniciales de Cr son muy semejantes, dado que la cantidad final de Cr incorporada en los microtubos es muy similar y se encuentra alrededor del 1 % atómico, independientemente de la cantidad de Cr presente en la mezcla precursora, como se explicó en el capítulo anterior a partir del estudio de los resultados de EDS. Mientras que las emisiones asociadas a las vacantes de oxígeno, banda naranja y banda verde, caen drásticamente hasta desaparecer al introducir el Cr en la matriz del SnO₂, la tercera banda característica de este material, la azul, centrada en 2.58 eV y asociada a defectos superficiales, es la única que persiste en las muestras dopadas, aunque con una intensidad muy débil. La intensidad relativa de esta emisión azul es algo mayor en la muestra con menor concentración de Cr en la mezcla precursora, MT-Cr2-1400-10h. Además de este cambio en la región visible, también se observa que en las muestras dopadas aparece una nueva emisión dominante en el rango del IR-cercano, en torno a 1.4 eV. En los espectros de la Fig. 4.3 se observa también, que en la muestra MT-Cr2-1400-10h, se produce un ligero desplazamiento de esta nueva emisión hacia mayores energías, centrándose en torno a los 1.5 eV.

Dadas las pequeñas diferencias entre las emisiones luminiscentes de las muestras dopadas, fenómeno que se explica debido a la semejanza entre la concentración de dopante incorporado en las tres muestras dopadas, elegimos la muestra con la concentración inicial de dopante intermedia, MT-Cr5-1400-10h, para realizar un estudio más detallado. En el espectro de catodoluminiscencia de la muestra MT-Cr5-1400-10h, mostrado en la Fig. 4.4a, observamos que además del decaimiento de la intensidad relativa de las bandas asociadas a vacantes de oxígeno, como en el resto de las muestras dopadas, la ligera permanencia de la emisión de la banda azul, y la nueva emisión del IR-cercano, aparece una nueva emisión muy estrecha centrada en torno a 1.79 eV. En la Fig. 4.4b se muestra, de forma ampliada, la región recuadrada en la Fig. 4.4a, donde se puede apreciar que está compuesta por diversas emisiones estrechas comprendidas entre 1.7 y 1.85

eV. Esta emisión, corresponde a transiciones intraiónicas asociadas a la presencia de iones Cr^{3+} en posiciones octaédricas, y ya ha sido reportada por diversos autores.⁷⁶

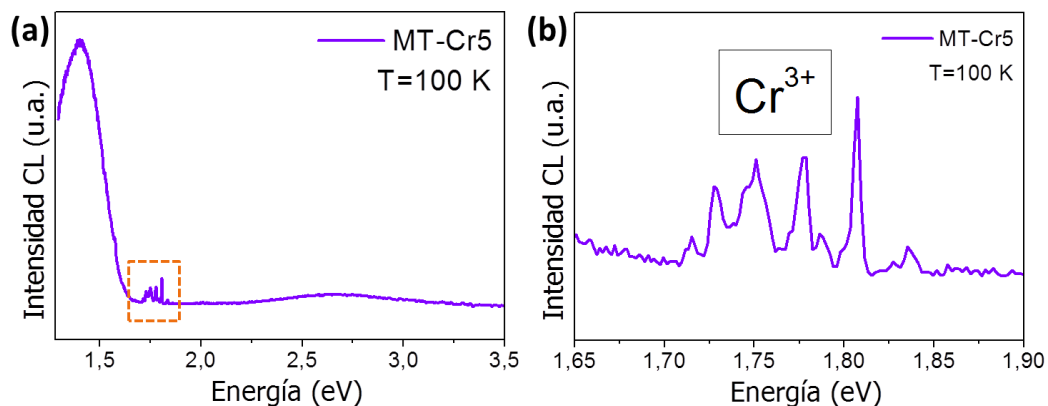


Figura 4.4. (a) Espectro de CL adquirido en los microtubos de la muestra MT-Cr5-1400-10h. (b) Ampliación de la región de energías recuadrada en (a).

4.1.3. Estudio mediante Fotoluminiscencia

Las medidas de PL se realizaron en un microscopio confocal haciendo uso de un láser UV (He-Cd) de 325 nm como fuente de excitación. En este caso las medidas se realizaron a temperatura ambiente, puesto que el sistema experimental no permite bajar la temperatura. Además, con el fin de eliminar cualquier información proveniente de la superficie de la pastilla, algunos microtubos fueron separados de la misma y depositados en un sustrato de Si. Esta técnica nos permite analizar la respuesta fotoluminiscente del material con resolución micrométrica, con lo cual somos capaces de tomar espectros en zonas muy concretas de la muestra. En la Fig. 4.5a se presenta un espectro representativo de la emisión de PL de uno de los microtubos de SnO_2 sin dopar, MT- SnO_2 -1400-10h, y uno de los dopados con Cr, MT-Cr5-1400-10h.

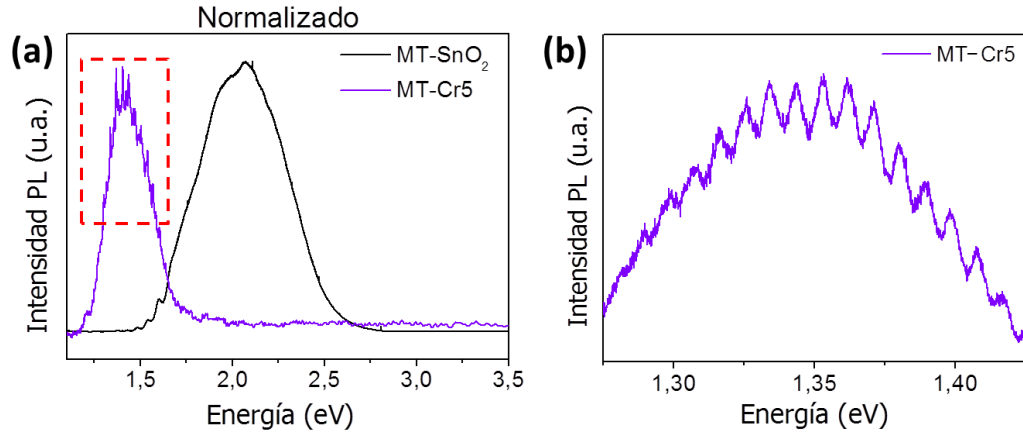


Figura 4.5. (a) Espectro de PL de los microtubos de SnO_2 : Cr (morado) y SnO_2 (negro). (b) Ampliación de la zona recuadrada en (a) correspondiente a la banda en el IR-cercano que presenta una estructura compleja.

De nuevo, vemos que la muestra sin dopar presenta la emisión visible y ancha característica del SnO_2 , si bien es verdad, que en este caso, en lugar de predominar la banda naranja predomina la banda verde centrada en 2.25 eV. En la muestra dopada, por su parte, domina la banda del IR cercano, centrada en torno a 1.4 eV, mientras que el resto de la emisión visible característica del SnO_2 desaparece por completo. Este resultado es congruente con las medidas de CL, si bien existen algunas diferencias debido a las diferentes fuentes de excitación y condiciones de medida de las muestras. Además, el detector CCD usado en las medidas de PL es sensible a la región del IR cercano, lo que nos permite realizar un estudio más completo de la banda centrada en 1.4 eV. Observamos además, una modulación periódica en la emisión centrada en 1.4 eV de la muestras dopadas, mostrada con mayor detalle en el espectro de la Fig. 4.5 b. Esta modulación indica la existencia de un fenómeno resonante en la microestructura en estudio. Este tipo de fenómenos resonantes son muy interesantes en aplicaciones optoelectrónicas y será analizado con más detalle en el siguiente apartado de este capítulo.

4.2. Estudio de microestructuras de SnO_2 y $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ como resonadores ópticos y guías de luz

Es este apartado se han estudiado las resonancias ópticas y el guiado de luz en microestructuras de SnO_2 dopadas con Cr en forma de microtubos, como microvarillas y microplacas. Estas estructuras se fabricaron empleando un precursor con un 5 % en peso de Cr_2O_3 y siguiendo los tratamientos descritos en el capítulo 3.

Para realizar los estudios, tanto de resonancias ópticas como de guiado de luz, las microestructuras fueron separadas de las pastillas sobre las que crecieron y depositadas en sustratos de Si, dado que es necesario disponer de ellas aisladas y lo más separadas posibles. Ambos tipos de estudios se llevaron a cabo en un microscopio confocal, mediante la utilización de dos láseres, uno UV de He-Cd, con $\lambda=325$ nm y otro rojo, visible, con $\lambda=633$ nm.

4.2.1. Resonadores ópticos

El primer paso a la hora de realizar el estudio del comportamiento de las microestructuras como resonadores ópticos consiste en estudiar la respuesta fotoluminiscente de la microestructura, investigando si en su espectro de PL aparecen las modulaciones características de los fenómenos ópticos resonantes. Una vez detectada la presencia de estas modulaciones se procede al estudio de la resonancia en cuestión.

Dependiendo de la forma y el tamaño de las microestructuras, estas pueden albergar fenómenos resonantes de tipo *Fabry-Pérot* (FP) (transversal, longitudinal), de tipo *Whispering-Gallery Mode* (WGM), o *cuasi-WGM*. El caso de una resonancia óptica de tipo *cuasi-WGM*, en la que las reflexiones se producen entre lados alternos, es decir, no consecutivos, no es posible en el caso de microestructuras con sección cuadrada o rectangular, por lo que no

particularizaremos en su descripción. En la Fig. 4.6, se representan unos esquemas de configuraciones resonantes de tipo FP y WGM para el caso de una cavidad de sección cuadrada.

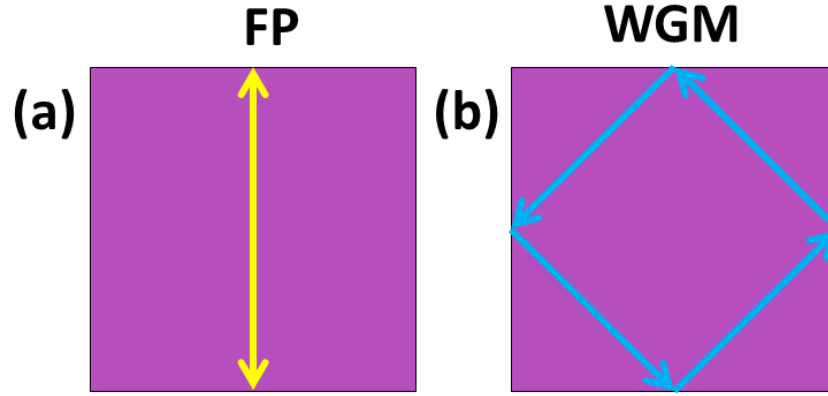


Figura 4.6. Esquema de una resonancia FP (a) y WGM (b).

En el caso de las resonancias de tipo Fabry-Pérot, éstas se producen entre dos caras opuestas, y la condición de resonancia se alcanza cuando el producto del índice de refracción (n) y el camino óptico (L_{FP}) es un número entero (N) de veces la longitud de onda (λ) de la luz confinada en la cavidad resonante:

$$n \cdot L_{FP} = N\lambda \quad (1)$$

Por tanto, la separación entre modos ($\Delta\lambda$) en el espectro de PL viene dada por:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{L_{FP}(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda})} = \frac{\lambda^2}{L_{FP}n_g} \quad (2)$$

Donde el factor $n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}$ es el índice de refracción de grupo (n_g) del medio. Teniendo en cuenta estas dos ecuaciones, se pueden representar las curvas $\Delta\lambda$ frente a λ^2 , mediante la ecuación (2), de donde se puede obtener el valor teórico del camino óptico, $(L_{FP})_{teo}$, a partir del ajuste. Este camino óptico teórico

se compara con el experimental, que se desprende de la geometría y dimensiones de la cavidad. Para calcular el camino óptico experimental, se recurrió a la técnica de SEM, mediante la cual somos capaces de analizar las dimensiones de las microestructuras con alta resolución. El índice de refracción teórico del SnO_2 ($n_t = 2$) se ha tomado de la literatura a la hora de realizar el primer ajuste.¹⁷³ Después, se calculan los números de modo correspondientes a cada máximo (N) con ayuda de la ecuación (1). Una vez identificados estos N y utilizando el valor del camino óptico experimental, $(L_{FP})_{exp}$, se representa λ frente a N, mediante la ecuación (1), y se calcula el índice de refracción experimental (n_e) del material en estudio.

En el caso de las resonancias de tipo WGM, cuando la cavidad óptica es mucho mayor que la longitud de onda de la luz confinada, ésta puede aproximarse a una onda plana que sigue trayectorias cerradas en el interior de una cavidad.¹⁷⁴ La determinación de la condición de resonancia en esta situación se reduce a la obtención de longitudes de onda para las que el cambio de fase total, δ , es 2π veces un número entero tras una vuelta en el interior de la cavidad.

$$\delta = 2\pi n k L_{WGM} + m\phi = 2\pi N \quad (3)$$

Donde N es un número entero, n el índice de refracción del medio, L_{WGM} el camino óptico, k el número de onda, m el número de reflexiones totales internas (*Total Internal Reflections*, TIRs) a lo largo de una vuelta completa y ϕ el cambio de fase producido en cada TIR, que viene dado por las fórmulas de Fresnel:¹⁷⁴

$$\phi_{TE} = -\pi + 2\arctan\left(n^2 \sqrt{\frac{\sin^2\theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \sin^2\theta}}\right) \quad (4.a)$$

$$\phi_{TM} = 2\arctan\left(n^2 \sqrt{\frac{\sin^2\theta - \frac{1}{n^2}}{1 - \sin^2\theta}}\right) \quad (4.b)$$

Siendo θ el ángulo de incidencia, que dependerá de la forma de la cavidad. Los subíndices TE y TM corresponden con los modos transversal eléctrico y transversal magnético, cuyos campos eléctrico o magnético están orientados perpendicularmente al vector normal de la superficie de la cavidad, respectivamente. Sustituyendo las ecuaciones (4.a) y (4.b) en la ecuación (3), para el caso de una cavidad cuadrada en la que el ángulo de incidencia es por tanto de 45°, se obtiene la fórmula de la longitud de onda para ambas polarizaciones:

$$\lambda_{TE} = \frac{nL_{WGM}}{N - 2 + \frac{4}{\pi} \arctan(n\sqrt{n^2 - 2})} \quad (5.a)$$

$$\lambda_{TM} = \frac{nL_{WGM}}{N + \frac{4}{\pi} \arctan\left(\frac{1}{n}\sqrt{n^2 - 2}\right)} \quad (5.b)$$

En el caso de los modos WGM no es posible eliminar la dependencia de la longitud de onda con el número de modo. Por ello, como paso previo, se estimará el valor de N para cada λ mediante las ecuaciones (5.a) y (5.b) y se determinará el valor de L_{WGM} mediante medidas SEM. De esta forma se identificará el valor de cada máximo de resonancia con su correspondiente N. A partir de un ajuste, se calculará un índice de refracción experimental.

Además, para completar la caracterización de las cavidades resonantes procedimos al cálculo del factor de fineza (F) y el factor de calidad (Q) de la cavidad. La fineza está relacionada con la reflectividad de las paredes de la cavidad, y da una idea de la magnitud de las pérdidas de energía a través de los bordes, sin tener en cuenta fenómenos de absorción o dispersión. Puede definirse como la razón entre la energía almacenada y la energía disipada en cada vuelta de la luz dentro de la cavidad resonante. Se puede calcular F a partir de:¹⁷⁴

$$F = \frac{\Delta\lambda}{FWHM} \quad (6)$$

donde $\Delta\lambda$ es la separación entre dos modos consecutivos y FWHM es la anchura a media altura del modo en el espectro de resonancia.

Por su parte, el factor de calidad es una magnitud adimensional que mide la razón entre la energía almacenada y la disipada en cada periodo óptico. Puede también representarse como el tiempo de vida medio (τ) de un modo resonante entre su periodo ($2\pi/\omega$).

$$Q = \omega\tau \quad (7)$$

Para valores elevados de Q, esta ecuación puede reescribirse como:

$$Q \approx \frac{\lambda}{FWHM} \quad (8)$$

A continuación van a analizarse distintas microestructuras, que se comportan como cavidades resonantes, con el fin de estudiar la influencia del dopado y de la morfología en estos fenómenos ópticos.

Empezaremos analizando las microestructuras de SnO₂:Cr, con el fin de estudiar las distintas resonancias ópticas que tiene lugar en ellas como consecuencias de las diferentes geometrías existentes entre unas y otras, para pasar por último a comparar con las resonancias ópticas observadas en una microestructura de SnO₂ puro con el fin de investigar las diferencias introducidas en este tipo de fenómenos como consecuencia del dopado.

Los espectros de PL de las muestras dopadas se adquirieron con el láser rojo de $\lambda=633$ nm (~ 1.96 eV), dado que con él se excita de forma mucho más eficiente la banda del IR-cercano centrada en 1.4 eV, que es la predominante en estas muestras. Sin embargo, en el caso de las microestructuras de SnO₂ puro, los espectros de PL se adquirieron haciendo uso del láser UV con $\lambda=325$ nm (~ 3.82 eV), cuya superior energía es necesaria para excitar las transiciones radiativas del SnO₂.

A continuación se muestran algunos ejemplos representativos de cada tipo de microestructura.

4.2.1.1. Microtubo de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$

En la Fig. 4.7a se muestra una imagen de SEM del microtubo de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ que va a ser estudiado en este caso como cavidad resonante. En la zona ampliada de esta misma imagen se muestra una imagen óptica confocal de la estructura en la que se puede apreciar la existencia de un canal en su interior así como la coloración morada característica de las muestras dopadas con Cr. Se trata de un microtubo con una longitud de 1400 μm y una sección aproximadamente cuadrada de unos 80 μm de lado. Mediante el uso de un microscopio confocal, que es capaz de tomar imágenes a distintas distancias focales, fuimos capaces de estimar las dimensiones de la cavidad interna, que aumentan desde la base hasta la punta.

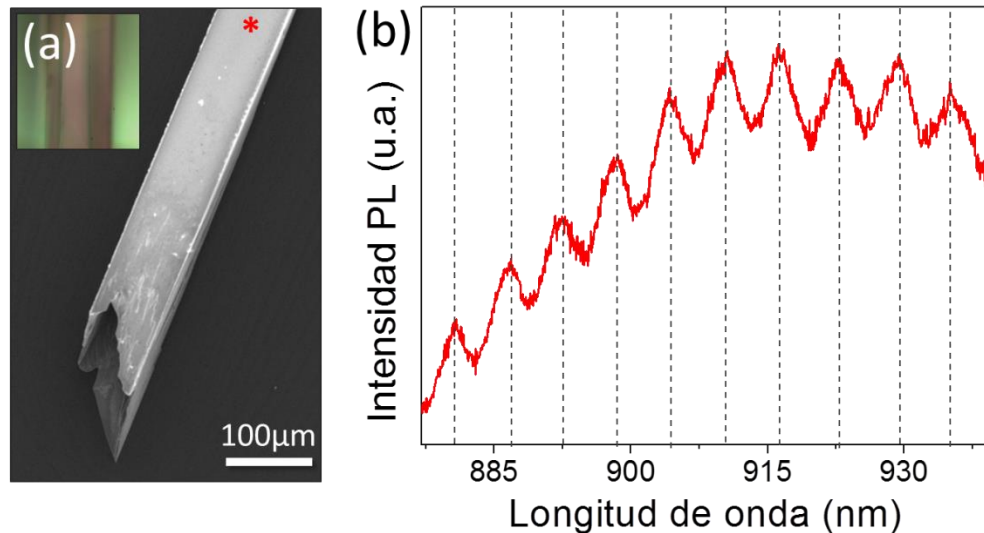


Figura 4.7. (a) Imagen de SEM del microtubo dopado con Cr en estudio. En recuadro de la esquina superior izquierda se muestra una imagen óptica confocal en la que puede observarse el canal que existe en el interior del microtubo. (b) Espectro de PL resonante adquirido en el punto marcado con un asterisco rojo en la imagen (a).

En el punto donde se tomó el espectro de PL, que aparece señalado con un asterisco en la Fig. 4.7a, el grosor aproximado de la pared del tubo era de $27\text{ }\mu\text{m}$. En la Fig. 4.7b se muestra el espectro de PL correspondiente a esta muestra, centrándonos en la zona de máxima intensidad de emisión de la banda de 1.4 eV . Como se puede observar, este espectro de emisión fotoluminiscente posee las modulaciones características de los fenómenos resonantes. Dado que existe una relación inversa entre el camino óptico y la separación entre modos, un camino óptico grande se reflejará en modos resonantes muy próximos en el espectro de PL y viceversa. En la Fig. 4.8 se muestra un esquema de la sección transversal del microtubo de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ en estudio, así como de las posibles resonancias ópticas. La línea azul punteada muestra el camino óptico de una resonancia de tipo WGM, que dadas las dimensiones reales de la microestructura supondrían un camino óptico de $\sim 226\text{ }\mu\text{m}$. Otra posibilidad consistiría en una resonancia FP en las paredes del microtubo, como representa la flecha en línea amarilla punteada, lo que implicaría un camino óptico de $\sim 160\text{ }\mu\text{m}$.

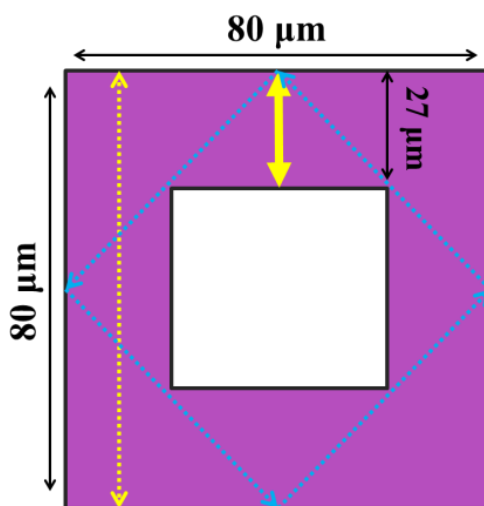


Figura 4.8. Esquema de la sección transversal del microtubo en estudio con algunas de las posibles resonancias ópticas.

La presencia de modos resonantes FP longitudinales a lo largo del tubo supondrían un camino óptico de $\sim 2800 \mu\text{m}$. Por último, la doble flecha amarilla continua representa una resonancia FP transversal en el interior de la pared lateral del microtubo que supondría un camino óptico de $\sim 54 \mu\text{m}$.

Tras realizar los ajustes a los máximos observados en el espectro de PL de la Fig. 4.7 b, se observó que todos los modos resonantes se ajustaban a una resonancia óptica de tipo Fabry-Pérot.

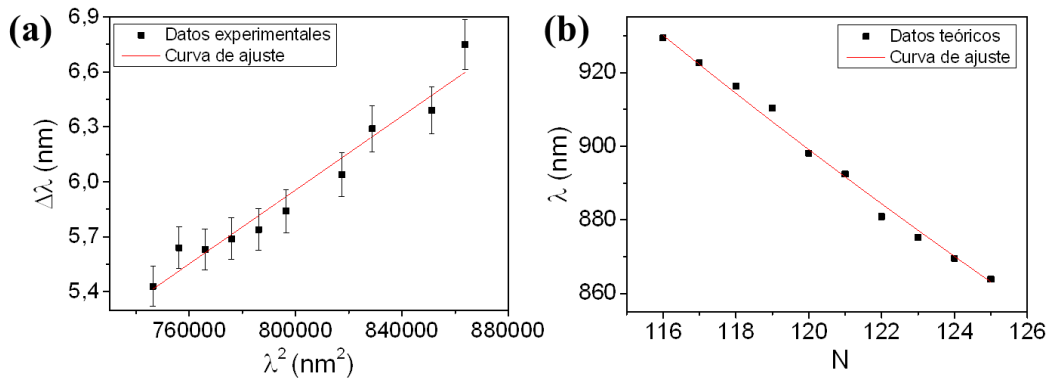


Figura 4.9. (a) Ajuste lineal de $\Delta\lambda$ frente a λ^2 y (b) ajuste lineal de λ frente a N para una resonancia de tipo FP.

En la Fig. 4.9, se muestran los ajustes para una resonancia de tipo FP transversal. Del ajuste a la ecuación (2) que rige una resonancia óptica de tipo FP, se ha obtenido un valor del camino óptico teórico de $49.6 \pm 5.2 \mu\text{m}$ el cual se acerca notablemente al valor geométrico obtenido para una resonancia FP entre la cara externa y el canal interior del microtubo, que era de $\sim 54 \mu\text{m}$. Tras hacer uso de la ecuación (1) para el cálculo de los valores teóricos de los números de modo (N) correspondientes a cada máximo en el espectro de resonancia, y realizar el ajuste presentado en la Fig. 4.9b, se obtuvo un valor del índice de refracción experimental de $n_e = 1.9 \pm 0.3$.

También se calcularon el factor de calidad y el factor de fineza de esta microestructura tubular como cavidad resonante, obteniendo los valores: $Q=313.6$ y $F=2.1$ para el microtubo analizado.

4.2.1.2. Microplacas de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$

Veamos ahora qué ocurre con una microestructura en forma de placa. En la Fig. 4.10a se muestra una imagen de SEM de la microplaca en estudio, en la que se observa que esta estructura presenta sección rectangular con una notable diferencia entre las longitudes de los lados que la forman. La microplaca presenta una longitud de $390\text{ }\mu\text{m}$ y una sección de anchura $27.8\text{ }\mu\text{m}$ y altura $4.8\text{ }\mu\text{m}$. En la Fig. 4.10b se muestra el espectro de PL adquirido en la misma en el que se observan las modulaciones correspondientes a un espectro resonante. Dadas las dimensiones de esta microestructura, es muy poco probable que una resonancia de tipo FP a lo largo de la estructura se ajustase a los modos observados en el espectro de PL, ya que supondría un camino óptico de $\sim 773\text{ }\mu\text{m}$ el cual implicaría una separación entre modos resonantes consecutivos mucho menor de la existente.

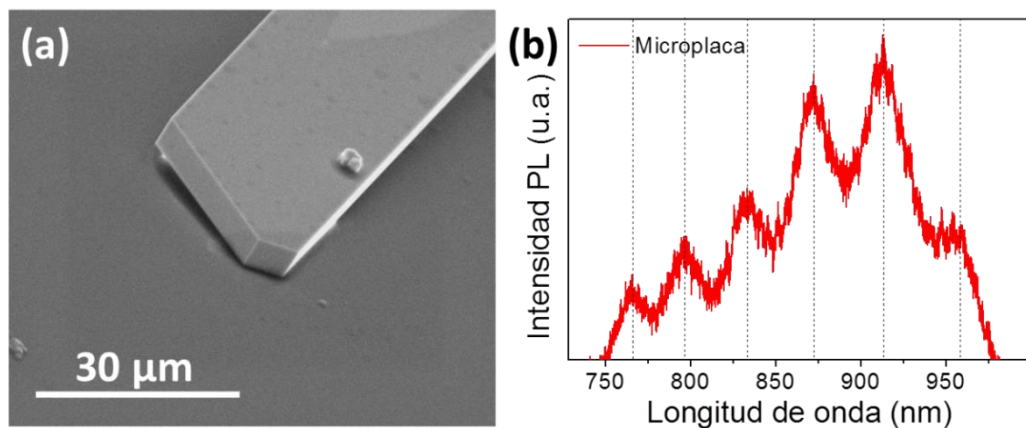


Figura 4.10. (a) Imagen de SEM de la microcinta dopada con Cr en estudio. (b) Espectro de PL mostrando resonancias ópticas.

En la Fig. 4.11, por su parte, se muestra un esquema con las posibles resonancias transversales que podrían tener lugar en esta microestructura dada su morfología.

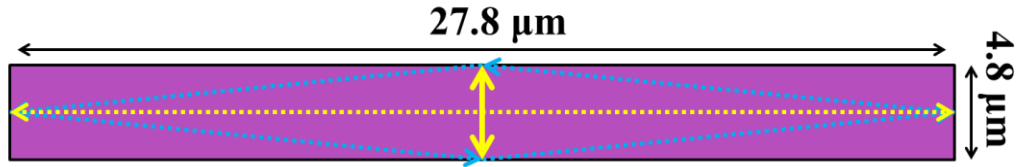


Figura 4.11. Esquema de la sección transversal de la microplaca en estudio con las posibles resonancias existentes.

En línea azul marino punteada aparece una resonancia de tipo WGM, que supondría un camino óptico $\sim 56.4 \mu\text{m}$. Las líneas amarilla representan los dos tipos posibles de resonancias de tipo FP transversales posibles. En punteado aparece la que podría producirse entre las caras más separadas, implicando un camino óptico de $\sim 55.6 \mu\text{m}$, mientras que en línea amarilla continua aparece representada la otra posible resonancia FP, que tendría lugar entre las dos caras más próximas, implicando un camino óptico de $\sim 9.6 \mu\text{m}$.

Una resonancia de tipo WGM requiere condiciones de reflexión total interna (TIR, *Total Internal Reflection*). El ángulo crítico a partir del cual se cumple esta condición viene dado por la expresión:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

donde n_2 y n_1 son los valores de los índices de refracción de los dos medios, con $n_1 > n_2$. Si particularizamos para nuestro caso, $n_1 = 2$ ($\text{SnO}_2\text{:Cr}$) y $n_2 = 1$ (aire), por tanto $\theta_c = 30^\circ$. Para ángulos menores de 30° no pueden darse TIR y por tanto tampoco pueden darse resonancias ópticas de tipo WGM. Según el camino óptico que debería seguir la luz en esta estructura para que existiera una

resonancia de tipo WGM los ángulos de reflexión interna son de $\sim 10^\circ$ y 80° , lo que impide este hecho.

Tras realizar el ajuste a los modos resonantes observados en el espectro de PL de la Fig. 4.10b observamos que se ajustan a una resonancia FP. En las Figs. 4.12a y 4.12b se muestran los ajustes utilizados en este caso para el cálculo del camino óptico teórico y del índice de refracción experimental.

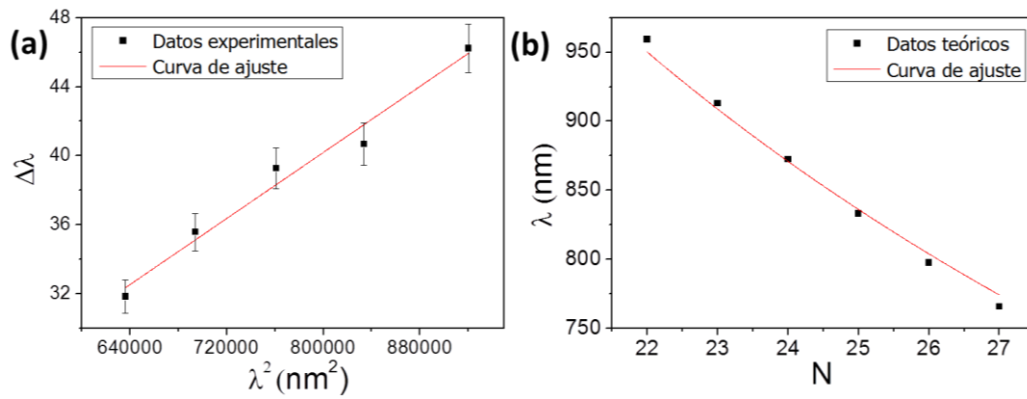


Figura 4.12. (a) Ajuste lineal de $\Delta\lambda$ frente a λ^2 y (b) ajuste lineal de λ frente a N para una resonancia de tipo FP.

De forma análoga al apartado 4.2.1.1 de este capítulo, del ajuste a la ecuación (2) se ha obtenido un valor teórico del camino óptico de $10.5 \pm 0.8 \mu\text{m}$, el cual es muy aproximado al geométrico que es de $\sim 9.6 \mu\text{m}$. Tras calcular los números de modo teóricos correspondientes a cada máximo en el espectro de resonancia, mediante la ecuación (1), y realizar el ajuste presentado en la Fig. 4.12b, se obtuvo un valor del índice de refracción experimental de $n_e = 2.2 \pm 0.2$.

También se calcularon el factor de calidad y el factor de fineza de esta microplaca, y se obtuvieron los siguientes valores: $Q=34.6$ y $F=1.5$.

El siguiente paso consistió en estudiar otra microestructura en forma de placa, pero con una sección que presentaba una relación de aspecto diferente. En

la Fig 4.13a se muestra una imagen de SEM del extremo de la microplaca en estudio, que presenta una sección con un lado de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ y otro de $7\ \mu\text{m}$, y una longitud de $220\ \mu\text{m}$. Por su parte, en la Fig 4.13b se muestra el espectro de PL de la microplaca en estudio, en el que observamos la presencia de las modulaciones típicas de los fenómenos resonantes.

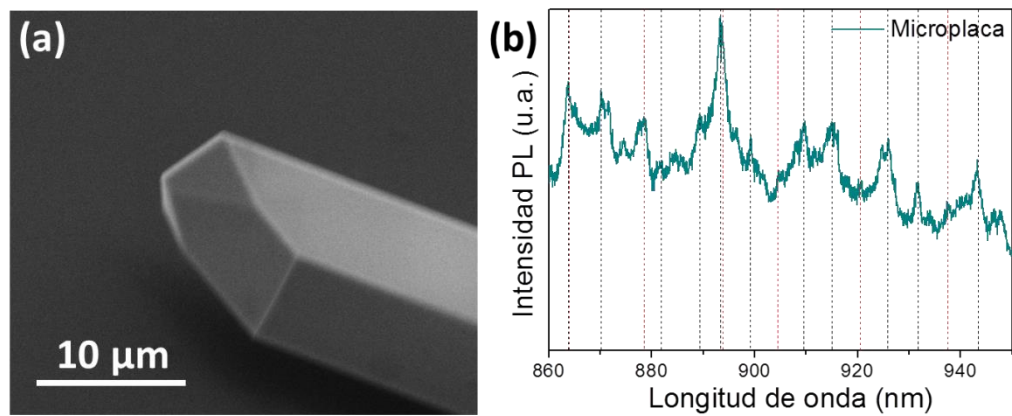


Figura 4.13. (a) Imagen de SEM de la microplaca dopada con Cr en estudio. (b) Espectro de PL mostrando resonancias ópticas.

Como vemos en la Fig. 4.13b, el espectro de PL presenta un elevado número de máximos resonantes. En esta figura aparecen identificados en dos colores diferentes los máximos asociados a dos modos resonantes diferentes. La separación entre modos en el caso de los máximos marcados en negro es menor que en los rojos, lo que implica que el modo asociado a los máximos marcados en negro presenta un camino óptico mayor que el asociado a los rojos. Por su parte, en la Fig. 4.14 se representa un esquema de la sección transversal de la microplaca en el que aparecen los posibles tipo de resonancias ópticas que pueden tener lugar. Con líneas amarillas aparecen los dos tipos de resonancias FP posibles, mientras que en línea azul aparece la posible resonancia de tipo WGM. Según la geometría de esta estructura los ángulos de reflexión interna de la luz en su interior serían de 35° y 55° , cumpliendo ambos la condición de TIR. Una resonancia de tipo FP supondría un camino óptico de $14\ \mu\text{m}$ o $20\ \mu\text{m}$,

dependiendo de si la reflexión ocurre entre las caras superior e inferior o entre las laterales, respectivamente. Por otro lado, un modo FP longitudinal supondría un camino óptico de unos $440.0 \mu\text{m}$. En este caso, una resonancia de tipo WGM implicaría un camino óptico de $\sim 24.4 \mu\text{m}$.

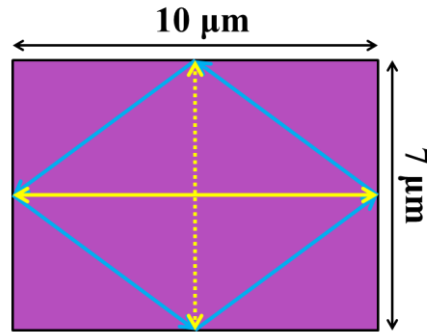


Figura 4.14. Esquema de la sección transversal de la microplaca en estudio con las posibles resonancias existentes.

Tras la realización del ajuste de los modos resonantes se observó que algunos de ellos respondían a un tipo de resonancia y otros a otra, lo que explica el complejo espectro de PL con resonancias acopladas. Del ajuste del primer grupo de los modos resonantes se observó que estos respondían a una resonancia de tipo FP transversal. En la Fig. 4.15 se muestran estos ajustes.

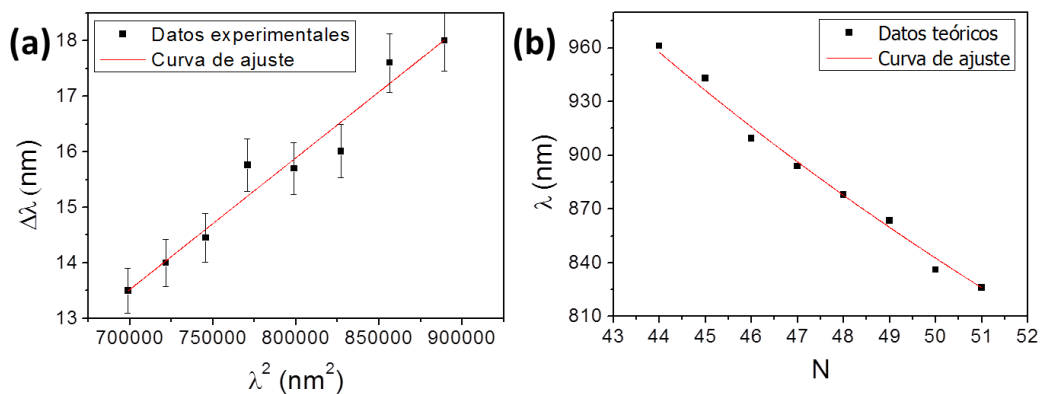


Figura 4.15. (a) Ajuste lineal de $\Delta\lambda$ frente a λ^2 y (b) ajuste lineal de λ frente a N para una resonancia de tipo FP.

Del ajuste de estos modos a una resonancia de tipo FP, de forma análoga al apartado anterior, se obtuvo un camino óptico teórico de $21.1 \pm 1.2 \mu\text{m}$, el cual es muy aproximado al geométrico que es de $20 \mu\text{m}$. Tras calcular los números de modo teóricos correspondientes a cada máximo en el espectro de resonancia, mediante la ecuación (1), y realizar el ajuste presentado en la Fig. 4.15b, se obtuvo un valor del índice de refracción experimental de $n_e = 2.1 \pm 0.2$.

También se calcularon el factor de calidad y el factor de fineza de esta microplaca, y se obtuvieron los siguientes valores: $Q=144.2$ y $F=3.3$.

El siguiente paso consistió en ajustar el otro grupo de modos resonantes, es decir, los máximos presentes en el espectro de PL que no se ajustaban a una resonancia de tipo FP. Estos modos se ajustaban a una resonancia de tipo WGM. Los ajustes pertinentes aparecen representados en las Figs. 4.16a y 4.16b.

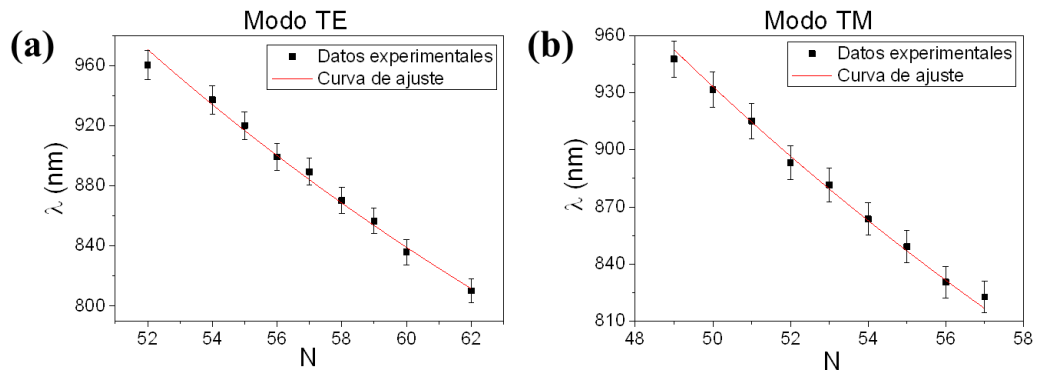


Figura 4.16. Ajustes de λ frente a N para los modos (a) TE y (b) TM en una resonancia WGM.

Haciendo uso de las ecuaciones (5.a) y (5.b) y del valor del índice de refracción teórico $n_t \approx 2$, se han obtenido los valores de los caminos ópticos teóricos para los modos TE y TM, siendo éstos de $22.9 \pm 1.1 \mu\text{m}$ y $24.8 \pm 1.2 \mu\text{m}$, los cuales se ajustan razonablemente bien al valor experimental de $24.4 \mu\text{m}$. De un segundo ajuste de estas ecuaciones, e introduciendo ahora los caminos ópticos teóricos, se obtienen los valores experimentales para el índice de refracción, que

han sido de $n_e = 1,9 \pm 0.3$ para el modo TE y de $n_e = 2,1 \pm 0.2$ para el modo TM. Por último se calcularon el factor de calidad y la fineza de la cavidad resonante, obteniendo: $Q=103.2$ y $F=2.2$.

4.2.1.3. Microvarilla de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$

Como último ejemplo representativo de las muestras dopadas con Cr se estudió el caso de una microvarilla. En la Fig. 4.17a se muestra una imagen de SEM de la microvarilla en estudio con una sección aproximadamente cuadrada de unos $4.4 \mu\text{m}$ de lado y unos $442.2 \mu\text{m}$ de longitud. En la Fig. 4.17b se muestra el correspondiente espectro de PL en el que pueden observarse dos grupos de máximos con distinta periodicidad, marcados en líneas discontinuas grises y rojas.

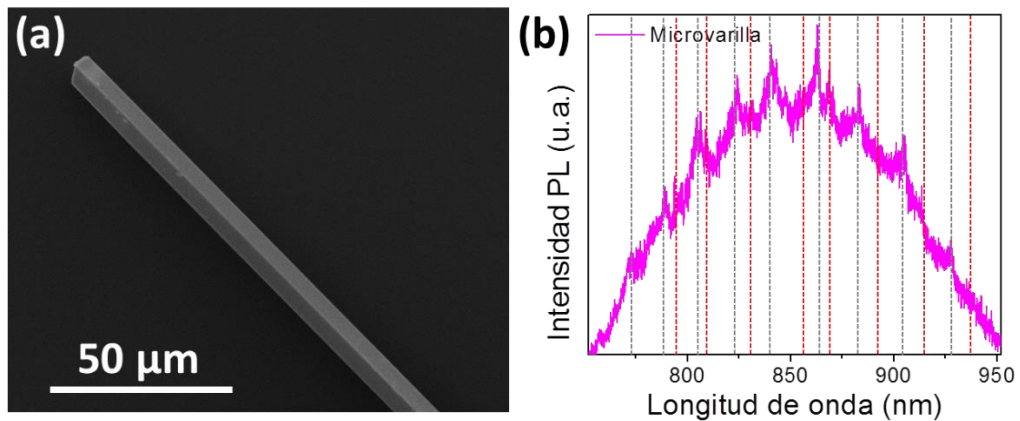


Figura 4.17. (a) Imagen de SEM de la microvarilla dopada con Cr en estudio. (b) Espectro de PL mostrando resonancias ópticas.

La posibilidad de una resonancia de tipo FP longitudinal supondría un camino óptico de $\sim 884.4 \mu\text{m}$. Por otro lado, dadas las dimensiones y la morfología de la sección transversal de la microvarilla en estudio, son dos los tipos de resonancias ópticas que podrían tener lugar en ella. La primera, una posible resonancia FP transversal que supondría un camino óptico de $8.8 \mu\text{m}$, y la segunda una resonancia de tipo WGM que supondría por su parte un camino

óptico de $12.4\ \mu\text{m}$. Debido a la geometría de esta estructura, el ángulo de reflexión (en este caso los dos ángulos son iguales por ser una estructura de sección cuadrada) de la luz en sus caras es de 45° , cumpliendo por tanto la condición de TIR ($\theta_c = 30^\circ$) para nuestro caso particular.

En la Fig. 4.18a se muestra una imagen de SEM del extremo de la microvarilla en estudio. Por su parte, la Fig. 4.18b muestra un esquema de la sección transversal de la microvarilla con las resonancias FP y WGM que podrían tener lugar en ella.

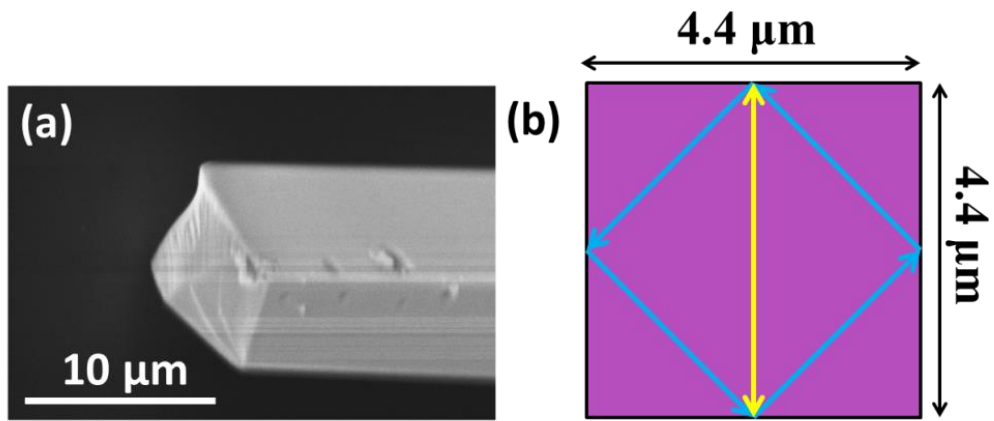


Figura 4.18. (a) Imagen de SEM del extremo de la microvarilla. (b) Esquema de la sección transversal de la microplaca en estudio con las posibles resonancias existentes.

Del ajuste al primer grupo de modos resonantes, los que aparecen marcados con líneas grises en el espectro de PL, se observó que estos respondían una resonancia FP transversal. Para la realización de los ajustes se tomaron sólo los modos presentes en la zona central del espectro puesto que eran más intensos y su λ se puede determinar con mayor precisión. Los ajustes pertinentes se presentan en las Figs. 4.19a y 4.19b

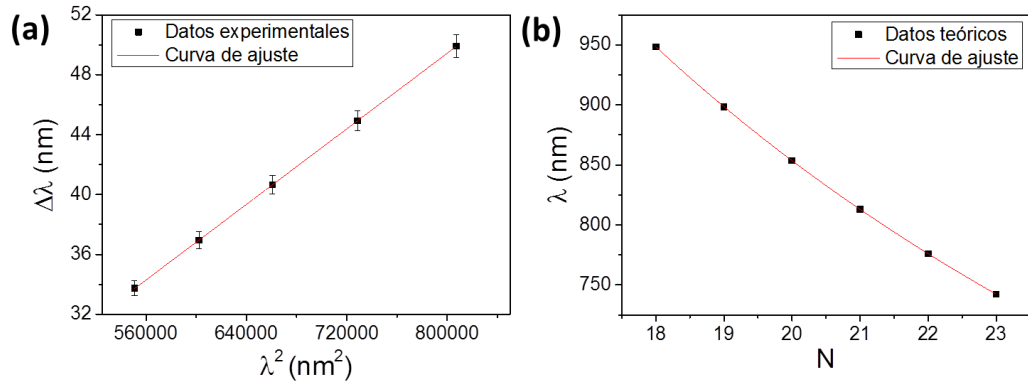


Figura 4.19. (a) Ajuste lineal de $\Delta\lambda$ frente a λ^2 y (b) ajuste lineal de λ frente a N para una resonancia de tipo FP.

Del ajuste a la ecuación (2) se ha obtenido un valor del camino óptico teórico de $7.9 \pm 0.7 \mu\text{m}$ el cual se acerca notablemente al valor geométrico que era de $8.8 \mu\text{m}$. Tras hacer uso de la ecuación (1) para el cálculo de los valores teóricos de los números de modo correspondientes a cada máximo en el espectro de resonancia, y realizar el ajuste presentado en la Fig. 4.19b., se obtuvo un valor del índice de refracción experimental de $n_e = 1.9 \pm 0.3$.

También se calcularon el factor de calidad y la fineza de esta microvarilla como cavidad resonante, obteniendo los valores: $Q=144.6$ y $F=3.6$.

El resto de máximos del espectro de PL que no se ajustan a una resonancia de tipo FP, responden a una resonancia de tipo WGM. De forma análoga al caso anterior, se tomaron sólo los modos presentes en la zona central del espectro. Los ajustes a las ecuaciones que rigen una resonancia de este tipo aparecen representados en la Fig. 4.20.

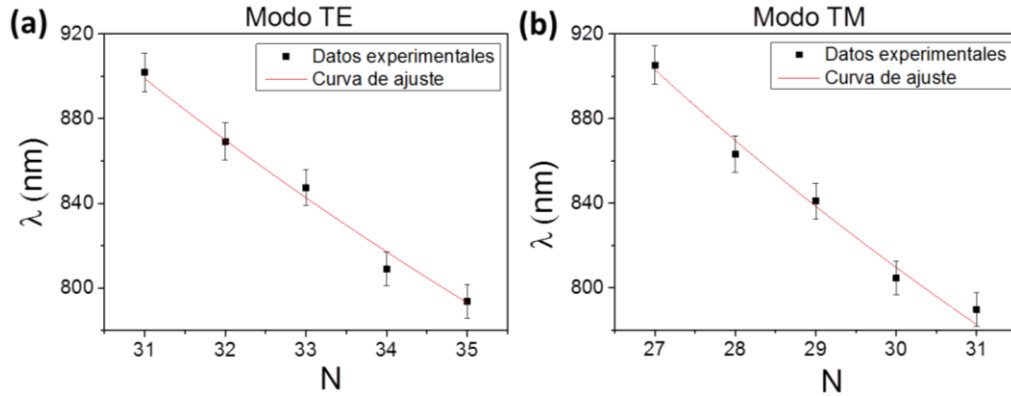


Figura 4.20. Ajustes de λ frente a N para los modos (a) TE y (b) TM en una resonancia WGM

Haciendo uso de las ecuaciones (5.a) y (5.b) y del valor del índice de refracción teórico $n_t = 2$, se han obtenido los valores de los caminos ópticos teóricos para los modos TE y TM, siendo éstos de $13.5 \pm 0.9 \mu\text{m}$ y $11.7 \pm 0.6 \mu\text{m}$, acercándose notablemente al valor del camino óptico experimental de $12.4 \mu\text{m}$. Si introducimos de nuevo en estas ecuaciones estos valores teóricos de los caminos ópticos, se obtienen los valores experimentales para el índice de refracción, que han sido de $n_e = 2.2 \pm 0.2$ para el modo TE y de $n_e = 1.9 \pm 0.3$ para el modo TM. Por último se calcularon el factor de calidad y la fineza de la cavidad resonante, obteniendo: $Q=694.2$ y $F=2.8$.

4.2.1.4. Microtubo de SnO₂

En este apartado se ha analizado el fenómeno de resonancias ópticas en un microtubo de SnO₂ sin dopar, para compararlo con el caso dopado con Cr. En la Fig. 4.21a, se muestra una imagen de SEM de un microtubo de sección prácticamente cuadrada ($57 \times 56 \mu\text{m}^2$), y longitud de $1500 \mu\text{m}$. Por su parte, en la Fig. 4.21b se muestra el espectro de PL adquirido en la misma, utilizando en esta ocasión el láser UV de 325 nm como fuente de excitación, ya que requerimos de la energía de este láser para poder excitar las transiciones radiativas del SnO₂, donde se observa el rizado en la señal como consecuencia de las resonancias ópticas que van a ser analizadas a continuación. Nótese que la emisión observada

es totalmente diferente a los casos anteriores, donde nos centrábamos en la emisión IR del $\text{SnO}_2\text{:Cr}$, mientras que ahora se trata de una emisión ancha en el rango visible.

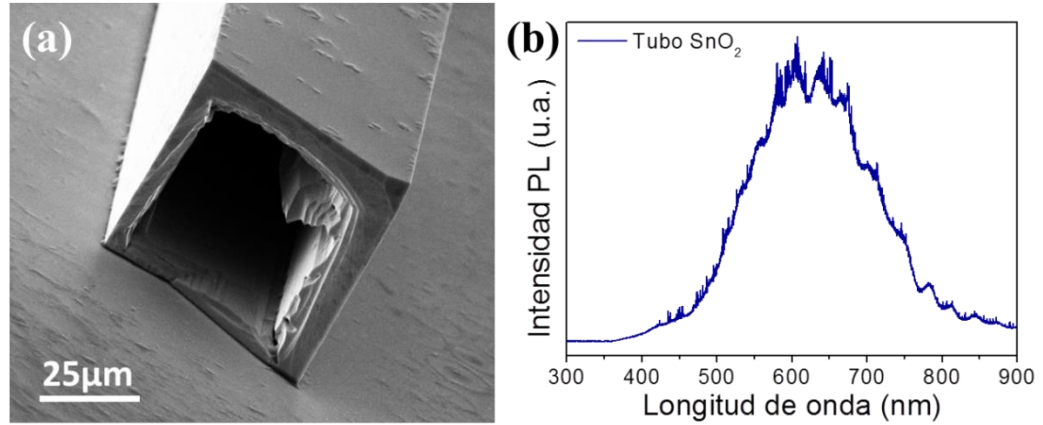


Figura 4.21. (a) Imagen SEM del microtubo de SnO_2 y (b) espectro de PL correspondiente.

El espectro de PL de la Fig. 4.21b muestra la emisión visible de PL típica del SnO_2 . Dado que este espectro presenta una estructura compleja, con modulaciones diferentes, vamos a analizarlo con más detalle. En los espectros de las Figs. 4.22a y 4.22b se muestran regiones ampliadas del espectro de PL de la Fig. 4.21 b.

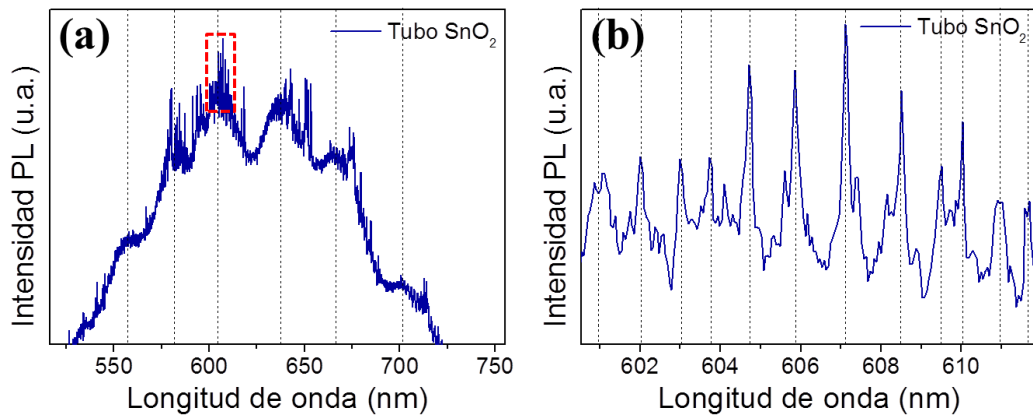


Figura 4.22. (a) y (b) Espectros ampliados de PL en los que se observan las dos modulaciones diferentes del microtubo en estudio.

En la Fig. 4.22a, se observa una envolvente con seis máximos bien diferenciados, que aparecen marcados con líneas discontinuas, mientras que en la Fig. 4.22b, que es una zona aún más ampliada, se observan multitud de picos, que también aparecen marcados con líneas discontinuas, con una periodicidad menor. Esto nos hace pensar en la posibilidad de tener dos resonancias ópticas como nos ocurrió en la microvarilla de SnO₂:Cr analizada previamente.

En la Fig. 4.23a se muestra una imagen de microscopía confocal en la que puede apreciarse la existencia de una canal a lo largo de parte de la longitud del microtubo. Además, gracias a la posibilidad que nos otorga esta técnica de tomar imágenes en distintos planos del eje z, fuimos capaces de mediar la distancia existente entre la cara superior del microtubo y la pared superior del canal, siendo ésta de $\sim 5.2 \mu\text{m}$ en el punto en el que hacemos incidir el láser y adquirimos los espectros de PL, marcado con un asterisco rojo. Por su parte, en la Fig. 4.23b mostramos un esquema de la sección transversal del microtubo en el punto de medida, donde aparecen representadas las posibles resonancias ópticas que podría tener lugar dada la morfología concreta de este microtubo. En línea azul continua se representa una posible resonancia de tipo WGM. Los ángulos de reflexión interna en este caso son de 45.5° y 44.5° , cumpliendo por tanto, las condiciones de TIR que permiten la existencia de una resonancia de tipo WGM. En línea roja, por su parte, se muestran las posibles resonancias de tipo FP, en concreto, la que aparece en línea discontinua representa una posible resonancia entre las dos caras externas del microtubo, mientras que la que aparece en línea continua representa una posible resonancia entre la cara superior del microtubo y la pared superior del canal.

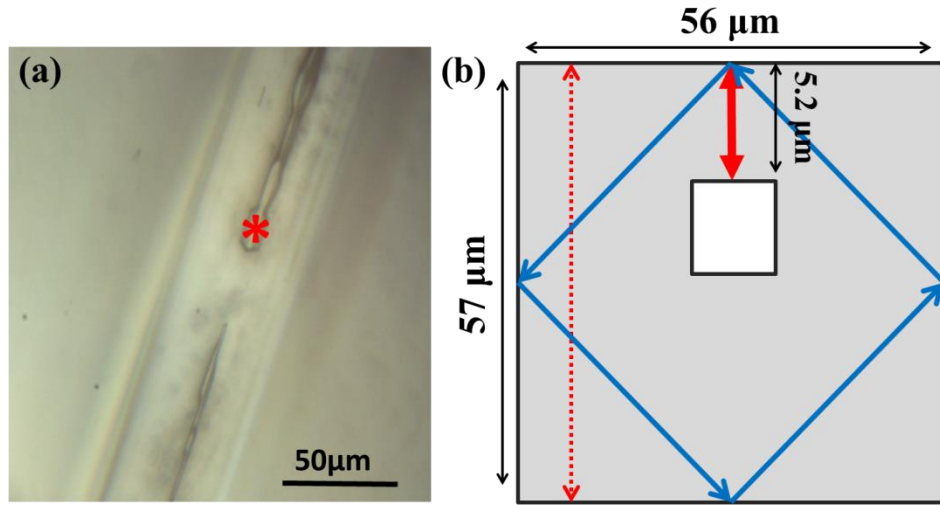


Figura 4.23. (a) Imagen de microscopia óptica confocal en la que puede apreciarse el canal existente a lo largo de parte de la longitud del microtubo. El asterisco rojo señala el punto concreto donde se tomaron las medidas de PL. (b) Esquema de la sección transversal de la microplaca en estudio con las posibles resonancias existentes.

La posibilidad de una resonancia de tipo FP longitudinal quedo descartada rápidamente, puesto que supondría un camino óptico de $3000 \mu\text{m}$. Por otra parte, una resonancia de tipo FP transversal entre las caras opuestas del microtubo supondría un camino óptico de unos $114 \mu\text{m}$. Una resonancia de tipo WGM supondría, por su parte, un camino óptico de $159.8 \mu\text{m}$. Por último, una posible resonancia FP transversal que tuviese lugar entre la cara externa del microtubo y la pared superior del canal supondría un camino óptico de aproximadamente $10.4 \mu\text{m}$, lo que implicaría una separación entre modos notablemente amplia.

Del ajuste a los modos resonantes con mayor periodicidad, mostrada en la Fig. 4.22a, se observó que estos respondían a una resonancia de tipo FP. En la Fig. 4.24 se muestran los ajustes utilizados para el cálculo del camino óptico teórico y del índice de refracción experimental en este caso.

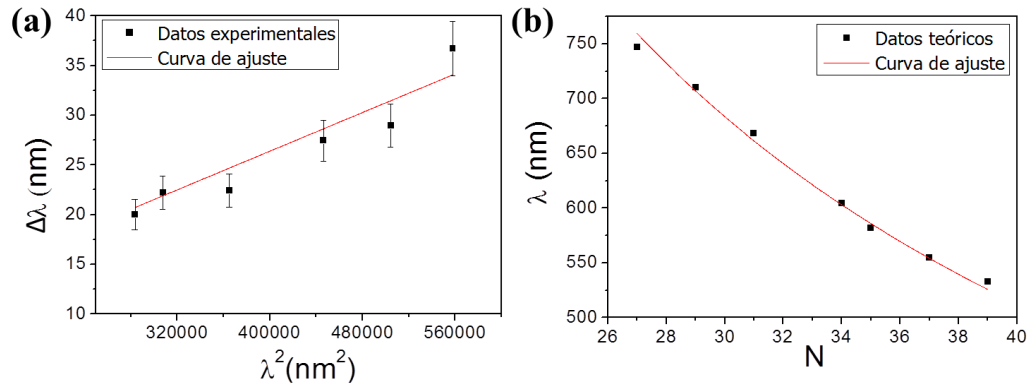


Figura 4.24. (a) Ajuste lineal de $\Delta\lambda$ frente a λ^2 y (b) ajuste lineal de λ frente a N para una resonancia de tipo FP

Procediendo de forma análoga a los casos anteriores, del ajuste a la ecuación (2) que rige una resonancia óptica de tipo FP, se ha obtenido un valor del camino óptico teórico de $10.3 \pm 0.5 \mu\text{m}$ el cual se acerca notablemente al valor geométrico que es de $\sim 10.4 \mu\text{m}$. Tras hacer uso de la ecuación (1) para el cálculo de los valores teóricos de los números de modo correspondientes a cada máximo en el espectro de resonancia, y realizar el ajuste presentado en la Fig. 4.24b, se obtuvo un valor del índice de refracción experimental de $n_e = 2.0 \pm 0.2$. Los valores de factor de calidad y de fineza obtenidos, haciendo uso de las ecuaciones (6) y (8), en esta microestructura con resonancia FP son respectivamente, $Q=28.5$ y $F=1.2$.

Una vez analizada la resonancia asociada a los máximos con mayor periodicidad, procedimos al análisis del segundo grupo de máximos, mostrados en la Fig. 4.22b. En las Figs. 4.25a y 4.25. aparecen representados los ajustes utilizados para el cálculo del camino óptico teórico en este caso.

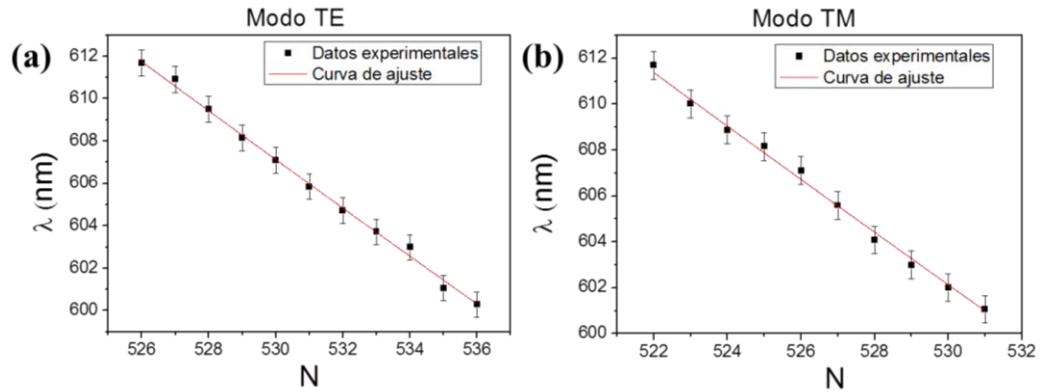


Figura 4.25. Ajustes de λ frente a N para los modos (a) TE y (b) TM en una resonancia WGM

Del ajuste de las ecuaciones (5.a) y (5.b), introduciendo en ellas el valor teórico del índice de refracción, se obtiene un camino óptico teórico de $160.6 \pm 8.0 \mu\text{m}$ para el caso del modo TE y de $159.3 \pm 8.0 \mu\text{m}$ para el caso del modo TM, siendo en este caso el camino óptico experimental de $\sim 159.8 \mu\text{m}$. Realizando un segundo ajuste sobre estas mismas ecuaciones utilizando ahora el valor teórico obtenido en el anterior ajuste del camino óptico, se puede obtener el valor del índice de refracción experimental, que en ambos casos ha sido de n_e 2.0 ± 0.1 para los modos TE y TM.

También se han calculado el factor de calidad y de fineza para esta resonancia tipo WGM, obteniéndose los siguientes valores: $Q=1454.5$ y $F=3.0$.

Tras todos estos ejemplos de resonancias ópticas en distintas estructuras de SnO_2 dopadas con Cr y sin dopar, en la Tabla 4.1 se recogen todos los datos correspondientes a estos ejemplos con el fin de que sea más sencillo realizar una comparación en el apartado de discusión correspondiente a este capítulo cuarto.

Tabla 4.1. Resultados del estudio de los diferentes modos ópticos resonantes en las diferentes microestructuras en estudio, donde se recogen los parámetros más importantes.

| | | | SnO₂:Cr Tubo | SnO₂:Cr Placa 1 | SnO₂:Cr Placa 2 | SnO₂:Cr Varilla | SnO₂ Tubo |
|--------------------|--------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| Fabry-Perot | | L_{exp} | 54.0 | 9.6 | 20.0 | 8.8 | 10.4 |
| | | L_{theo} | 49.6±5.2 | 10.5±0.8 | 21.1 ±1.2 | 7.9±0.7 | 10.3±0.5 |
| | | $\varepsilon_r(\%)$ | 8.1 | 9.4 | 5.2 | 10.0 | 1.2 |
| | | n_t | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | | n_e | 1.9±0.3 | 2.2±0.2 | 2.1±0.2 | 1.9±0.3 | 2.0±0.2 |
| | | Q | 313.6 | 34.6 | 144.2 | 144.6 | 28.5 |
| | | F | 2.1 | 1.5 | 3.3 | 3.6 | 1.2 |
| WGM | Modo TE | L_{exp} | - | - | 24.4 | 12.4 | 159.8 |
| | | L_{theo} | - | - | 22.9±1.1 | 13.5±0.9 | 160.6±8.0 |
| | | $\varepsilon_r(\%)$ | - | - | 6.1 | 8.4 | 0.5 |
| | | n_t | - | - | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | | n_e | - | - | 1.9±0.3 | 2.2±0.2 | 2.0±0.1 |
| | Modo TM | L_{exp} | - | - | 24.4 | 12.4 | 159.8 |
| | | L_{theo} | - | - | 24.8±1.2 | 11.7±0.6 | 159.3±8.0 |
| | | $\varepsilon_r(\%)$ | - | - | 1.6 | 5.6 | 0.3 |
| | | n_t | - | - | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | | n_e | - | - | 2.1±0.2 | 1.9±0.3 | 2.0±0.1 |
| | Q | | - | - | 103.2 | 103.2 | 1454.5 |
| | F | | - | - | 2.2 | 2.2 | 3.0 |

4.2.2. Estudio del comportamiento como guías de luz

Una vez estudiadas las resonancias ópticas observadas en las microestructuras de SnO_2 sin dopar y dopadas con Cr, ahora va a estudiarse el posible comportamiento de estas mismas microestructuras como guías de luz.

Para la realización de estos experimentos, como se explicó previamente, las estructuras fueron separadas de la superficie de la pastilla sobre la que crecen y depositadas en un sustrato de Si. De nuevo, se ha trabajado con un microscopio confocal Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 y con dos láseres, uno láser rojo de He-Ne de $\lambda=633$ nm y con uno verde de $\lambda = 532$ nm. El experimento consiste en hacer incidir la luz del láser en uno de los extremos de las microestructuras y comprobar si esta luz es capaz de ser guiada a lo largo de las mismas.

En la Fig. 4.26 se recogen las imágenes de campo claro (columna izquierda) y campo oscuro (columna derecha) de los microtubos, microplacas y microvarillas actuando como guías de luz. Las imágenes de campo claro y campo oscuro estan tomadas bajo las mismas condiciones exceptuando la iluminación de una lámpara externa que encendemos (campo claro) con el fin de observar la microestructura o apagamos (campo oscuro) con el fin de tomar imágenes con más contraste. En las imágenes de campo oscuro se indica la región en la que incide el láser “IN” y la región en la que emerge luz guiada “OUT”, demostrando la posibilidad de utilizar estas estructuras micrométricas como guías de luz. Nótese como la luz del láser es guiada por el material en los tres tipos de estructuras. En todos los casos estudiados de guiado de luz, la luz guiada por las microestructuras es la propia luz del láser, no como ocurre en otros óxidos semiconductores en los que al excitarlos con la luz del láser el material emite luz y es su propia fotoluminiscencia la que es guiada a lo largo de las estructuras.¹⁷⁵ Cabe resaltar también, la distancia que es capaz de recorrer la luz guiada en el interior de estas microestructuras sin presentar notables pérdidas, como se observa en el caso de la microvarilla, imágenes 4.26e y 4.26f, donde la luz roja del láser es guiada $\sim 450\mu\text{m}$. El hecho de que las pérdidas que se producen no sean notables puede observarse en las imágenes de campo oscuro, donde no aparecen puntos luminosos entre el extremo inicial y el final. Nótese como en los casos del microtubo y la microplaca se observa perfectamente como la luz

guiada emerge por el borde del material, tal y como se muestra en las imágenes 4.26b y 4.26c.

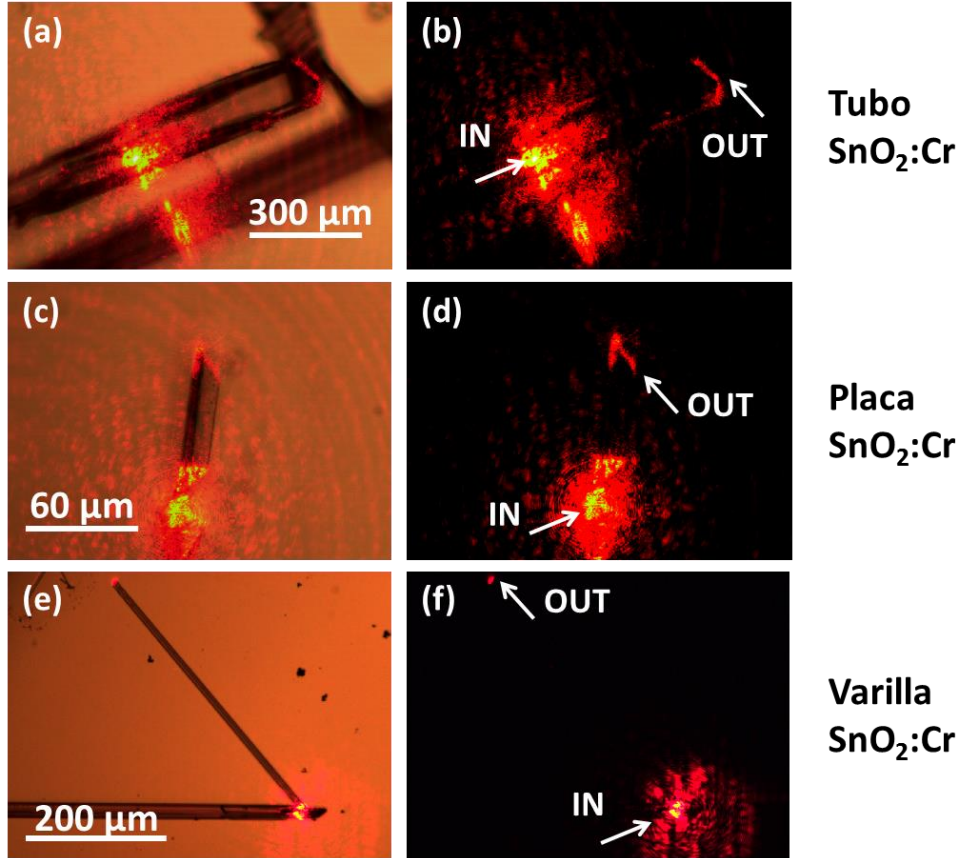


Figura 4.26. Imágenes de microscopía óptica confocal en campo claro (columna izquierda) y campo oscuro (columna derecha) (a y b), de un microtubo (c y d), de una microcinta dopada (e y f) y de una microvarilla dopada, todas ellas de la muestra MT-Cr5-1400-10h.

Este fenómeno de guiado de luz también se observó utilizando otra longitud de onda, concretamente un láser verde de $\lambda = 532$ nm, como se recoge en la Fig. 4.27.

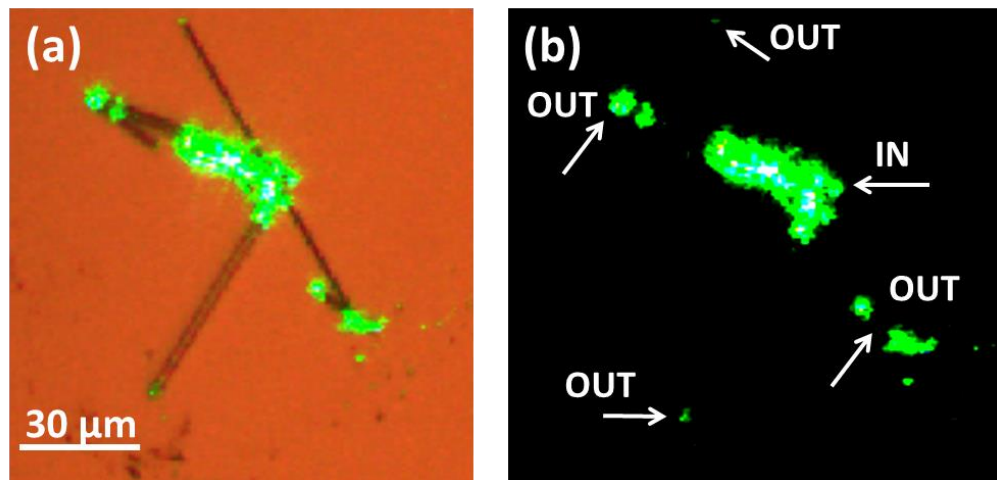


Figura 4.27. (a) Imagen de guiado de luz con un láser verde en una estructura más compleja formada por la intersección de varias microvarillas en campo claro y (b) campo oscuro.

En las Figs. 4.27a y 4.27b muestran el comportamiento como guía de luz, en campo claro y campo oscuro respectivamente, de una microestructura más compleja formada por la intersección de varias microvarillas. Se puede observar como la luz es introducida en el punto de intersección de las distintas microvarillas, marcado como “IN” en la Fig. 4.27 b, y es guiada por cada una de ellas hasta su extremo final, por lo que en la imagen en campo oscuro se observan varios puntos iluminados.

4.3. Discusión

La caracterización óptica de microestructuras de óxidos semiconductores es un tema de elevado interés para la comunidad científica, puesto que conociendo mejor las propiedades ópticas de éstos materiales, el abanico de aplicaciones que se abre es muy amplio, desde sensores ópticos,¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ guías de onda,^{120, 179-180} resonadores ópticos¹⁸¹⁻¹⁸⁵ y aplicaciones optoelectrónicas.¹⁸⁶⁻¹⁸⁸ Dentro de estos materiales semiconductores, se encuentra el SnO_2 , cuya caracterización óptica ha sido objeto de numerosos estudios.^{52, 189-191} Sin embargo, las aplicaciones ópticas y optoelectrónicas basadas en SnO_2 no son tan

abundantes como en otro tipo de materiales semiconductores tales como el ZnO.¹⁹²⁻¹⁹⁷ Por su parte, el dopado con Cr ha sido también el centro de numerosos estudios, entre otros factores, por su interés como ion ópticamente activo. Algunos de estos estudios se han llevado a cabo en microestructuras de otros óxidos semiconductores tales el TiO₂⁷⁴ y el Ga₂O₃.⁷⁶ Sin embargo, hay pocas publicaciones sobre el estudio del dopado con Cr de microestructuras de SnO₂, si bien si existen algunos trabajos llevados a cabo en láminas delgadas, nanopartículas o en materiales cerámicos.

De la primera observación a simple vista de las microestructuras de SnO₂ dopadas con Cr crecidas, se destacó el cambio en la coloración de las mismas como consecuencia de la introducción del dopante. Las microestructuras de SnO₂ puro son transparentes a la luz visible, como se mostró en el anterior capítulo, mientras que las de SnO₂:Cr presentan una notable coloración morada, aunque siguen presentando cierta transparencia. No existen trabajos en la literatura que traten sobre microtubos morados de SnO₂:Cr, aunque sí ha sido publicado el cambio de color en el SnO₂ como consecuencia del dopado con Cr en materiales cerámicos.¹⁹⁸⁻¹⁹⁹ De hecho, el SnO₂: Cr morado, también llamado “*chrome-tin orchid cassiterite*” es uno de los pigmentos alternativos a los que contienen Cd más importantes.¹⁹⁸ El origen de este color morado no está del todo claro, aunque se ha relacionado con la presencia de partículas de Cr₂O₃ en el SnO₂, y sobre todo con la presencia de iones Cr³⁺ y/o Cr⁴⁺ en la red del SnO₂.^{81, 200-202} En este caso, el dopado con Cr también induce un aumento en la absorción debido a la dispersión de la luz por los compuestos derivados del Cr y una absorción “intra-gap” debida al orbital *d* desocupado en los iones de Cr, como Liu *et al.* explica en su trabajo.¹²⁹

Para llevar a cabo la caracterización de las propiedades ópticas del material se estudió la respuesta catodoluminiscente. Con el fin de estudiar los efectos de dopado se comparó esta respuesta con la correspondiente a los

microtubos de SnO_2 puro. La emisión catodoluminiscente del SnO_2 sin dopar, presenta una banda ancha en el espectro visible formada por tres emisiones típicas características de este material. La primera emisión está centrada en torno a 1.98 eV, llamada banda naranja, la segunda emisión está centrada en 2.25 eV, banda verde, y por último la tercera banda en 2.58 eV, llamada banda azul.^{69, 172} La banda naranja está asociada vacantes de oxígeno,^{50, 172, 203} mientras que la banda verde está asociada a transiciones radiativas que involucran vacantes de oxígeno y estados superficiales intrínsecos.²⁰⁴ Las vacantes de oxígeno son defectos muy abundantes en este material que generan niveles dentro del gap y son responsables de su alta conductividad. La banda azul, por su parte, se atribuye a niveles poco profundos dentro de la estructura electrónica del SnO_2 asociados a defectos superficiales.^{52, 205} Son pocos los trabajos en la literatura científica que se centran en la emisión luminiscente del $\text{SnO}_2\text{:Cr}$. Zhang *et al.*,²⁰⁶ publicaron una emisión de PL de nanohilos de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ prácticamente idéntica a la del SnO_2 puro, exceptuando las intensidades relativas de las bandas que forman la emisión ancha característica de este material. Esta emisión estaba formada por la banda verde y la naranja, pero no observaron ninguna emisión nueva asociada al dopado. Sin embargo, en nuestro caso, la emisión catodoluminiscente del $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ presenta un aspecto bien diferenciado a la del material sin dopar. En primer lugar, en el caso del dopado con Cr, las bandas naranja (1.98 eV) y verde (2.25 eV) asociadas a vacantes de oxígeno caen de forma abrupta, prácticamente desapareciendo. Es sólo la banda azul (2.58 eV) la que permanece, aunque muy débil, de la emisión característica del SnO_2 sin dopar. Además de esta banda, aparecen dos nuevas emisiones en el espectro. La primera, se trata de una emisión en el IR-cercano, centrada en torno a 1.4 eV. El origen de esta banda es aún desconocido y no ha sido apenas reportada. Wang *et al.*⁶⁴ describieron una emisión en el IR-cercano en torno a 1.6 eV en nanohilos de SnO_2 cuyo origen parece atribuirse a estados o defectos superficiales. Una emisión cerca de 1.4 eV ha sido también publicada por Arai *et al.*²⁰⁷ para SnO_2 dopado con Mn,

considerando una transferencia de energía resonante desde los iones Sn²⁺ a los Mn²⁺, en su análisis. En nuestro caso, esta emisión en 1.4 eV sólo aparece en las muestras dopadas, luego la presencia de Cr debe estar implicada en el proceso radiativo, introduciendo niveles profundos dentro del intervalo de energías prohibidas. Otros materiales con estructura rutilo con *gap* ancho, como el TiO₂ (E_g=3.05 eV), también muestran una emisión en el IR-cercano, en torno a 1.5 eV, relacionada con niveles profundos asociados a la presencia de intersticiales Ti³⁺²⁰⁸ formados debido a la deficiencia de oxígeno. Defectos estructurales similares promovidos por el dopado con Cr podrían estar involucrados en la emisión en el IR-cercano observada en torno a 1.4 eV en nuestras muestras. La segunda emisión que aparece como consecuencia del dopado con Cr es una emisión muy estrecha y débil centrada en 1.79 eV. Esta emisión roja está atribuida a la presencia de iones Cr³⁺ en coordinación octaédrica, en concreto está asociada a las transiciones intraiónicas ²E-⁴A₂ llamadas “líneas R”.⁷⁶ Debido a la observación de estas “líneas R” en torno a 1.79 eV, puede confirmarse que el Cr³⁺ se ha incorporado a la red del SnO₂, y que se comporta como ion ópticamente activo sin el requerimiento de tratamientos térmicos posteriores. Varios autores^{81, 129, 201-202} asocian el color morado del SnO₂ a la presencia de Cr⁴⁺ y/o Cr₂O₃, no atribuyendo el cambio en la coloración a la presencia de Cr³⁺. Sin embargo, en este trabajo, mediante XRD, Raman y CL, no se han detectado óxidos de Cr en los microtubos morados, mientras que la presencia en baja concentración de iones Cr³⁺ ha sido confirmada mediante medidas de CL, lo que no implica que no pueda coexistir también una pequeña cantidad de Cr en estado 4+. La presencia de Cr³⁺, además de Cr⁴⁺, en las muestras, así como la caída de las emisiones asociadas a las vacantes de oxígeno, está en concordancia con las medidas de XPS presentadas en el capítulo anterior. Por lo tanto, un posible origen de la coloración morada de los microtubos relacionado con la presencia de iones tanto Cr³⁺ como Cr⁴⁺ debe ser considerado. Ha sido reportado, que los materiales dopados con elementos en dos estados de oxidación distintos o en un estado

mixto, como el SnO₂ dopado con Sb (3+ y 5+),²⁰⁹ muestran una intensa coloración, como consecuencia de que la transferencia de electrones entre distintos estados de oxidación provoca una intensa absorción de luz, lo que puede relacionarse con nuestro caso.

Cabe resaltar el hecho de que con el dopado somos capaces de controlar la emisión luminiscente de nuestras microestructuras, pasando de una ancha emisión visible en las microestructuras de SnO₂ puro, a una emisión mucho más estrecha centrada en el IR-cercano en las microestructuras dopadas con Cr.

La respuesta fotoluminiscente también ha sido estudiada en los microtubos de SnO₂:Cr. En el espectro de PL de las muestras dopadas también se observó un claro decaimiento de la emisión visible, lo que confirma el comportamiento descrito mediante CL. En el espectro de PL del SnO₂ puro, la banda dominante, a diferencia de en los espectros de CL, es la de 2.25 eV (verde), lo que puede deberse a las diferencias entre las fuentes de excitación empleadas, así como a la temperatura a la que se llevaron a cabo cada una de las medidas (las medidas de CL se llevaron a cabo a baja temperatura, ~100 K, mientras que las de PL se llevaron a cabo a temperatura ambiente). El espectro PL del SnO₂: Cr consiste en una intensa emisión centrada en 1.4 eV, que atribuimos a la presencia de defectos intrínsecos del SnO₂, tales como intersticiales de Sn, promovidos por efecto del dopado. Esta banda presentaba una modulación periódica, cuyo origen se encontraba en un fenómeno óptico resonante, como ya se había reportado en otras microestructuras alargadas de óxidos semiconductores que actuaban como cavidades resonantes,^{182, 210} pero no había sido reportado previamente en el SnO₂. Esta modulación observada en el rango del IR-cercano, que no requiere condiciones de baja temperatura ni encontrarse por encima del umbral láser (este umbral se define como la condición para la cual la ganancia de la cavidad es mayor que las pérdidas de la cavidad para cualquier energía del fotón) puede extender la funcionalización de estos

microtubos a aplicaciones de sensado, como ya ha sido publicado en estructuras tubulares de ZnO .^{128, 144}

Con el fin de estudiar los efectos del dopado con Cr y de la morfología en los fenómenos ópticos resonantes se estudiaron diferentes microestructuras, a saber, un microtubo, microplacas con diferente relación entre los lados de la sección, y una microvarilla de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$. Por último, se analizó también un microtubo de SnO_2 puro, tomado como ejemplo representativo, con el fin de utilizarlo como referencia. Según si la muestra estaba dopada o no se han utilizado dos láseres diferentes para realizar las medidas de PL puesto que con el láser rojo de 633 nm excitamos de forma más eficiente la banda del IR-cercana predominante en el $\text{SnO}_2\text{:Cr}$, y sin embargo, el láser UV de 325 nm es necesario para poder excitar la luminiscencia del SnO_2 . Se han encontrado dos tipos de resonancias ópticas, la llamada *Fabry-Pérot (FP)* y la de tipo *Whispering Gallery Mode (WGM)*. También es posible que una misma microestructura convivan estos dos tipos de resonancias distintos. Se ha obtenido un amplio abanico de resultados diferentes, que aparecen recogidos en el esquema de la Fig. 4.28.

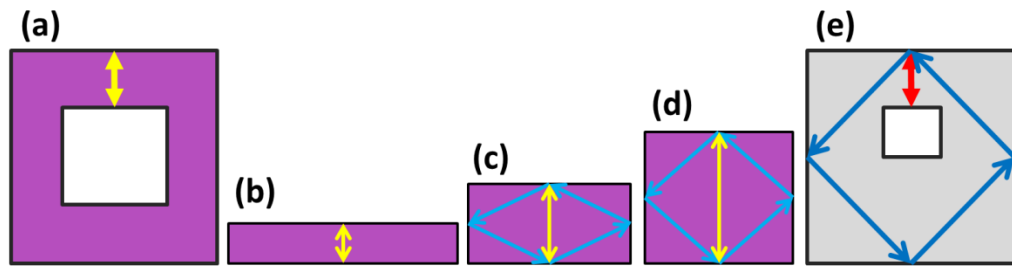


Figura 4.28. Esquema de las resonancias que tienen lugar en las distintas estructuras: (a) Microtubo de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ con una resonancia FP, (b) microplaca de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ con resonancia FP, (c) microplaca de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ en la que conviven una resonancia FP y una WGM, (d) microvarilla de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ en la que conviven una resonancia FP y una WGM y (e) Microtubo de SnO_2 puro en el que conviven también los dos tipos de resonancias.

Dada las dimensiones de las microestructuras, las resonancias de tipo FP obtenidas son siempre transversales y nunca de tipo longitudinal. Además,

también se ha observado que en las microplacas existe una relación de aspecto, entre la altura y la anchura de su sección, umbral mínima necesaria para que puedan aparecer resonancias de tipo WGM. Este valor umbral entre altura (h) y anchura (w), que se ha obtenido del estudio de varias microplacas, no sólo de las que se muestran en este trabajo, es de $h/w=0.7$. Una microplaca que posea un cociente altura/anchura por debajo de este valor solo puede albergar resonancias de tipo FP, sin embargo, si este cociente es $h/w>0.7$ podría albergar tanto resonancias de tipo FP como de tipo WGM. Este resultado concuerda con la microvarilla de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ en estudio, que presenta un cociente $h/w\sim 1$, y que albergaba los dos tipos de resonancia, es decir, en esa microestructura convivían una resonancia FP transversal y una WGM. Una microplaca en la que la relación de aspecto $h/w>0.7$ prácticamente podría considerarse como una microvarilla de sección rectangular, y por tanto esa relación de aspecto permitiría la convivencia de ambos tipos de resonancias ópticas. Por otro lado, debido a que una resonancia de tipo WGM requiere de condiciones de TIR, existe un ángulo mínimo, llamado ángulo crítico, necesario para que la luz se refleje de forma total. El valor de este ángulo crítico se calcula a partir de la ley de Snell y viene dado por el arcoseno del cociente entre los índices de refracción del segundo y el primer medio de propagación. En nuestro caso con los índices de refracción $n_2=1$ (aire) y $n_1\sim 2$ ($\text{SnO}_2\text{:Cr}$) el valor del ángulo crítico es de $\theta_c=30^\circ$. La primera microplaca en estudio no cumplía esta condición, dado que debido a su geometría, la luz, al recorrer el camino óptico de una resonancia de tipo WGM, realizaría una de las reflexiones internas con un ángulo $\sim 10^\circ$. Se observó como en esta estructura no se produjo una resonancia de tipo WGM.

Además, del estudio de las resonancias se puede obtener un índice de refracción experimental, ya que en la primera aproximación se utilizó el valor del índice de refracción teórico del SnO_2 de $n=2$.¹⁷³ De un valor medio de todos los ajustes, el índice de refracción de grupo experimental del $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ es de $\bar{n}_g = 1.98 \pm 0.25$. Como no se han reportado valores del índice de refracción para el

SnO₂: Cr, este valor podría ser útil para completar el análisis óptico del material. Este valor del índice de refracción concuerda bien con otros calculados para el SnO₂ dopado. B. Stjerna et al.²¹¹ publicaron un valor del índice de refracción para el SnO₂ dopado con Sb que varía entre ~1.92-1.96 en función de concentraciones de dopante entre 2-8 % at. S. S. Roy *et al.*¹⁸⁹ Publicaron un valor del índice de refracción de 1.7 para laminas delgadas de SnO₂ dopado con Cu al 8% en peso. Por otro lado, el valor experimental del índice de refracción de grupo del SnO₂ sin dopar fue de $\bar{n}_e = 2.00 \pm 0.13$, lo que concuerda con el valor teórico utilizado.

Además, con el fin de investigar la eficiencia de estas microestructuras como cavidades resonantes, se estudiaron el factor de calidad (Q) y la fineza (F) de las mismas, parámetros que dan información sobre la energía almacenada y las pérdidas en el resonador, respectivamente. Los valores de Q y F calculados en las distintas microestructuras se recogen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Factores de calidad (Q) y de fineza (F) calculados en las diferentes microestructuras en estudio.

| Resonancia | Factor | SnO ₂ :Cr Micro- tubo | SnO ₂ :Cr Micro- placa 1 | SnO ₂ :Cr Micro- placa 2 | SnO ₂ :Cr Micro- varilla | SnO ₂ Micro- tubo |
|-------------|----------|--|---|---|---|------------------------------------|
| Fabry-Perot | Q | 313.6 | 34.6 | 144.2 | 144.6 | 28.5 |
| | F | 2.1 | 1.5 | 3.3 | 3.6 | 1.2 |
| WGM | Q | - | - | 103.2 | 694.2 | 1454.5 |
| | F | - | - | 2.2 | 2.8 | 3.0 |

A la vista de los resultados del factor de calidad, calculado para cada una de las distintas microestructuras analizadas, recogidos en la Tabla. 4.2 podemos concluir que dentro de las microestructuras dopadas la más eficiente es la

microvarilla. Concretamente la resonancia de tipo WGM que tiene lugar en ella es la que presenta menos pérdidas de todos los casos analizados. El valor del factor de calidad para esta resonancia de tipo WGM es muy alto, de 694.2. Este valor es solo superado por el microtubo de SnO₂ puro, que en su resonancia de tipo WGM alcanza un valor de 1454.5. Este hecho no indica que el dopado con Cr empeore la aplicabilidad de las microestructuras dopadas como cavidades resonantes, sino que la morfología concreta de ese microtubo sin dopar es más eficiente, almacenando una mayor cantidad de energía, como nos indica su elevado factor de calidad y sin embargo similares valores de fineza F . Además, estas dos microestructuras no son comparables puesto que las λ de excitación son distintas y las modulaciones se producen en regiones diferentes del espectro electromagnético. Si analizamos y comparamos ahora los valores del factor de fineza obtenidos observamos que el mayor es el obtenido para la resonancia de tipo FP en la microvarilla dopada, con un valor de 3.6, seguido por el de las resonancias FP presente en la segunda microplaca, 3.3, y las resonancias WGM presentes en el microtubo sin dopar, 3.0, si bien todos ellos son valores muy similares. De nuevo vemos que estas son las dos microestructuras más eficientes en cuanto a su comportamiento como cavidades resonantes, implicando menores pérdidas con sus factores de fineza superiores al resto.

Dado que hasta donde nosotros sabemos, no han sido reportadas microestructuras de SnO₂:Cr que actúen como resonadores ópticos, estos valores obtenidos de Q y F han sido comparados con otras cavidades ópticas resonantes publicadas en otros óxidos semiconductores como son el Ga₂O₃ y el In₂O₃.^{175, 210} En el caso del Ga₂O₃, los valores de Q obtenidos en estructuras alargadas, nanohilos concretamente, se encuentran entre 1300 y 1500, y el Ga₂O₃ se considera un material adecuado en el almacenamiento de energía fotónica, mientras que en el caso del F se han reportado valores de en torno a 2.7 lo que implica que las pérdidas al final de las caras de los nanohilos son altas¹⁷⁵. En el caso del In₂O₃, los valores de Q reportados en microvarillas²¹⁰ son de en torno a

350, mientras que el F medido en estas estructuras fue de en torno a 3.8 lo que también implica altas pérdidas. Otros materiales como el ZnO presentan valores superiores a estos también.¹⁸¹ Si comparamos ahora los valores de Q y F obtenidos en nuestras microestructuras vemos que los F medidos son del orden de los obtenidos en otros óxidos semiconductores, implicando elevadas pérdidas en los extremos de las estructuras. Sin embargo, en el caso de Q, obtuvimos un valor de 1450 alcanzando al Ga_2O_3 y otro de casi 700 duplicando el valor obtenido en el In_2O_3 . Esto nos hace pensar que el SnO_2 , sin dopar y dopado con Cr, dependiendo de que morfología concreta, pueden ser adecuados también en aplicaciones optoelectrónicas.

Como ya hemos mencionado, los modos resonantes observados en las microestructuras de SnO_2 puro y dopado con Cr pueden aumentar la aplicabilidad de las mismas en microdispositivos ópticos como cavidades resonantes. En el caso concreto de los microtubos, dado que estos pueden ser rellenos con un fluido, los cambios en las modulaciones ópticas podrían ser utilizados en el desarrollo de sensores bioquímicos y medioambientales, como ya ha sido reportado en el caso del ZnO.^{130, 142} Otros estudios han publicado la aplicación de microestructuras tubulares en los llamados *lab-on-chip*, en los que las propias microestructuras realizan varias tareas tales como capturar y transportar proteínas.²¹²

Además de las posibles aplicaciones que acabamos de estudiar, también se comprobó que las microestructuras en estudio se comportaban como guías de luz. Se comprobó que la luz de láser era guiada a lo largo de las microestructuras pudiendo ser transportada de un punto a otro sin pérdidas muy notables. Este hecho se comprobó para dos longitudes de onda diferentes, roja (633 nm) y verde (532 nm). Este fenómeno de guiado de luz, ha sido publicado en otros materiales óxidos semiconductores tales como el Ga_2O_3 y el In_2O_3 .^{175, 210} En algunos de estos casos no es la luz de la fuente la que se guía a largo de la estructura, sino

que es la luminiscencia del material producida por la excitación con el láser la que es guiada a lo largo de las microestructuras. López *et al.*¹⁷⁵ publicó en su trabajo como la luminiscencia del Ga₂O₃ dopado con Cr era guiada a lo largo de microhilos de varias decenas de μm de longitud al ser excitadas con un láser UV. Es decir, los microhilos eran iluminados con un láser UV y la luminiscencia propia del Ga₂O₃:Cr con una componente roja muy intensa asociada a las transiciones intraiónicas del Cr³⁺ (~696 nm) era guiada a lo largo de las microestructuras. Sin embargo, Bartolomé *et al.*²¹⁰ observó que sus microvarillas de In₂O₃ guiaban la luz del propio láser utilizado como fuente de luz, como ocurre en nuestro caso, y no la luminiscencia inducida por el láser al iluminar el material.

4.4. Conclusiones

En el presente capítulo se han estudiado las propiedades ópticas de las microestructuras de SnO₂ dopado con Cr. Las muestras se han caracterizado utilizando distintas técnicas como son la microscopía óptica, la CL y la PL, y más tarde se han estudiado sus propiedades como resonadores ópticos y guías de luz.

La coloración morada que adquiere el SnO₂ al ser dopado con Cr, incluso en concentraciones tan pequeñas como en este caso ~1% at., la atribuimos a la presencia de iones de Cr en los estados 3+ y 4+, lo que es congruente con las medidas de XPS y CL, y descartamos que pueda deberse, al menos en nuestro caso, a la presencia de partículas de Cr₂O₃ o cualquier otro óxido de Cr ya que ninguno de estos elementos ha sido detectado mediante XRD, EDS o Raman.

De las medidas de CL destaca la aparición de dos nuevas emisiones en las estructuras dopadas así como el decaimiento prácticamente total de las emisiones debidas a vacantes de oxígeno en el SnO₂ puro. Las nuevas emisiones se centran en 1.4 y 1.79 eV. La primera, de origen aún desconocido, la atribuimos a la presencia de defectos intrínsecos del SnO₂, producidos por el dopado con Cr, que

introducen niveles profundos dentro del *gap*, mientras que la segunda se debe a transiciones intraiónicas (²E-⁴A₂) del Cr³⁺, llamadas “líneas-R”, cuando este ion se encuentra en posiciones octaédricas.

Los resultados de PL se encuentran en completo acuerdo con los de CL, observándose de nuevo el decaimiento de la emisión típica del SnO₂ sin dopar y mostrando la nueva emisión centrada en 1,4 eV. Además se observó que esta nueva banda presentaba una modulación periódica que se debía a la presencia de fenómenos ópticos resonantes, en los que las microestructuras en estudio actuaban como cavidades resonantes.

Las distintas resonancias ópticas se han estudiado en función del dopado y de la morfología de las microestructuras en estudio. Se han observado tanto resonancias de tipo F-P, de tipo WGM, como de tipo mixta, para las que en una misma estructura pueden convivir ambas. Del estudio de estos fenómenos se ha obtenido un valor del índice de refracción de grupo para el SnO₂: Cr de $\bar{n}_g = 1.98 \pm 0.25$. También se han estudiado los factores de calidad y de fineza con el fin de caracterizar estas microestructuras como cavidades resonantes, obteniéndose valores comparablemente mayores con el estado del arte publicado para otros óxidos semiconductores.

Por último, también se estudió el comportamiento de estas y otras microestructuras como guías de luz. Se comprobó que eran capaces de guiar la luz de distintas λ provenientes de un láser a lo largo de su longitud.

5

Nanoestructuras alargadas de SnO₂ dopadas con Cr

En este capítulo quinto, se va a estudiar el crecimiento de nanoestructuras alargadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Cr, y su posterior caracterización morfológica, estructural, composicional y óptica.

5.1. Crecimiento de nanoestructuras alargadas de SnO₂: Cr

Para algunas aplicaciones es muy interesante la reducción de los tamaños de las estructuras implicadas,^{25, 59, 213} por ello en este capítulo se parte de un precursor diferente al SnO₂ empleado en el crecimiento de las microestructuras descritas en los capítulos 3 y 4, con el fin de lograr este objetivo, así como de reducir la temperatura necesaria para su crecimiento. En este caso, para la fabricación de nanoestructuras sin dopar partimos de Sn metálico como precursor, y para la fabricación de nanoestructuras dopadas con Cr partimos de una mezcla de Sn metálico y Cr₂O₃ en polvo, homogeneizada en un molino mecánico de bolas. Como ya se explicó en el capítulo tercero, el primer paso en el crecimiento de estructuras consiste en la optimización del tratamiento térmico para la obtención de la mayor concentración posible de estructuras. De nuevo, el

método de crecimiento utilizado es el tratamiento térmico de los polvos precursores en presencia de un flujo de gas de transporte. El horno utilizado para la fabricación de estas nano- y microestructuras ha sido un horno CHESA tubular.

5.1.1. Muestras de SnO_2 sin dopar

En este caso, se utilizó Sn metálico en polvo (Sigma-Aldrich) como precursor, en lugar del SnO_2 en polvo empleado en el caso de las microestructuras descritas en los capítulos 3 y 4, para el crecimiento de nanoestructuras de SnO_2 puro. Estas muestras se utilizarán como referencia y se compararán más adelante con las muestras dopadas con Cr.

Se realizaron diferentes tratamientos térmicos llevados a cabo a distintas temperaturas, duraciones y flujos de arrastre con el fin de estudiar la influencia de estos parámetros en el crecimiento de las nanoestructuras.

- *Influencia de la temperatura*

Se observó que en los tratamientos llevados a cabo a 600 °C durante 5 horas en presencia de un flujo de Ar de 0.8 l/min comenzaban a crecer algunas nanoestructuras sobre la superficie de la pastilla, especialmente nanohilos, aunque en concentración muy baja, como puede observarse en la Fig. 5.1.

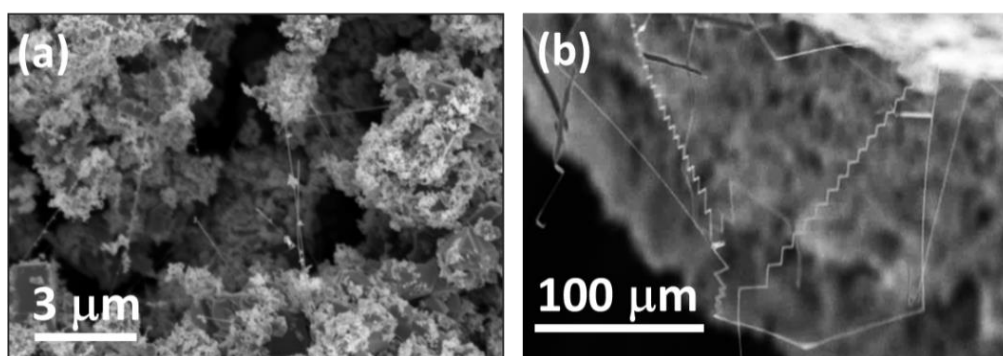


Figura 5.1. (a) y (b) Imágenes de SEM de algunos nanohilos crecidos a 600 °C durante 5h.

Con este tratamiento térmico se obtuvieron nanohilos principalmente, entre los que destacan los de tipo zigzag, como los recogidos en la Fig. 5.1b.

Dada la baja concentración de estructuras obtenida, seguimos aumentando la temperatura de los tratamientos, y observamos que es a 800 °C cuando se consigue que la superficie de la pastilla precursora aparezca parcialmente recubierta por una gran concentración de nanoestructuras enmarañadas, Fig. 5.2a, lo que le confiere un aspecto algodonoso a simple vista. Si seguimos aumentando la temperatura hasta 900 °C, manteniendo la duración del tratamiento en 5 h, la concentración de estructuras crecidas se reduce notablemente y además, las nanoestructuras crecidas alcanzan mayores tamaños, como puede observarse en la Fig. 5.2b.

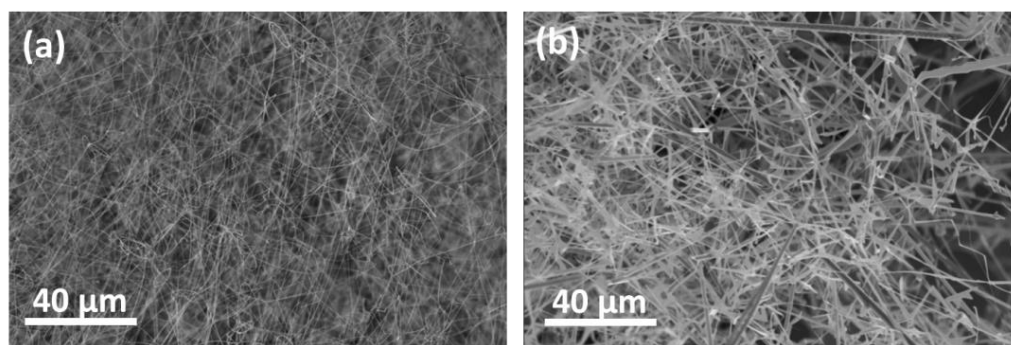


Figura 5.2. Imágenes de SEM de las muestras (a) NW- SnO_2 -800-5h y (b) NW- SnO_2 -900-5h.

Tras estas pruebas se concluyó que la temperatura más adecuada para la obtención de una gran cantidad de estructuras de tamaño reducido era 800 °C.

- *Influencia de la duración del tratamiento*

Con el fin de analizar la influencia de la duración de los tratamientos se realizaron tratamientos a 800 °C de 1, 2, 5 y 10 horas en presencia de un flujo de Ar de 0.8 l/min. En la Fig. 5.3 se muestran tres imágenes de SEM adquiridas en muestras crecidas con distintas duraciones de tratamientos.

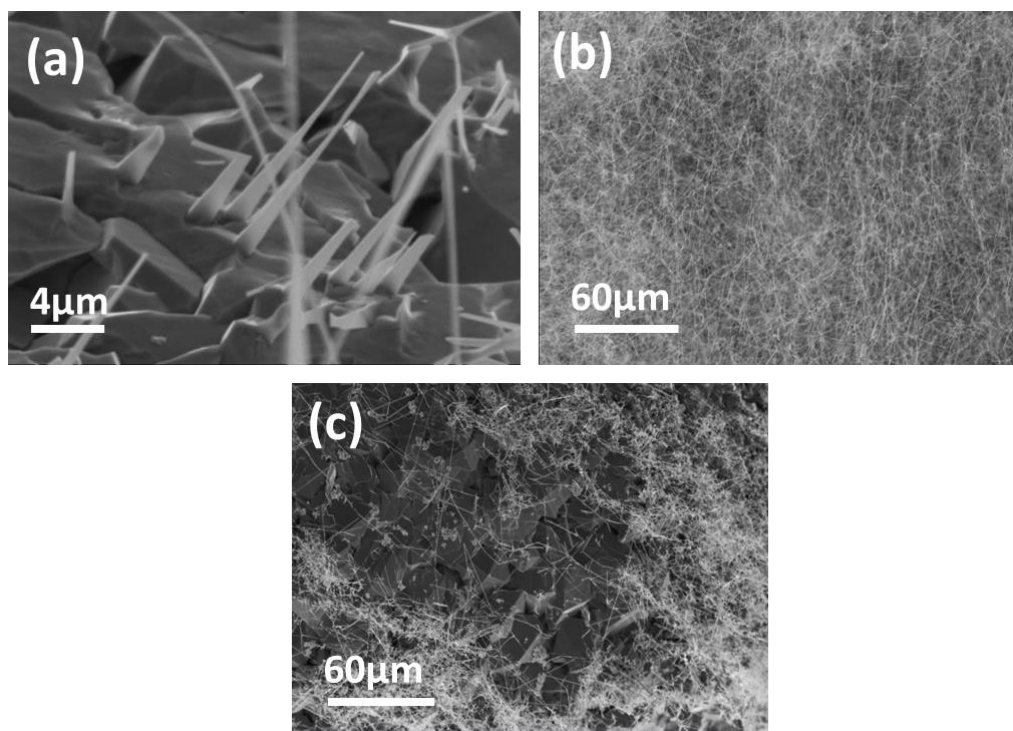


Figura 5.3. Imágenes de SEM de las muestras (a) NW-SnO₂-800-2h, (b) NW-SnO₂-800-5h y (c) NW-SnO₂-800-10h.

En los tratamientos de 1 y 2 horas la concentración de estructuras crecidas es muy baja. Estas nanoestructuras consisten principalmente en nanohilos de pocas micras de longitud, encontrándose éstos en etapas iniciales del crecimiento, como puede observarse en la Fig. 5.3a. Al aumentar la duración del tratamiento hasta 5 horas, la concentración de estructuras aumenta considerablemente, presentando estas mayores longitudes, como se observa en la Fig. 5.3b. En el tratamiento llevado a cabo durante 10 horas, por su parte, se obtiene una menor concentración de estructuras, además de que éstas muestran mayor tamaño (Fig. 5.3c). No se observaron cambios en la morfología de las estructuras crecidas en los distintos tratamientos, predominando en todos los casos los nanohilos. Por tanto, el tratamiento más idóneo para la obtención de una concentración alta de estructuras de tamaño reducido debe tener una duración de 5 horas.

- *Influencia del flujo de Ar*

Una vez seleccionada la temperatura de los tratamientos en 800 °C y la duración en 5h, se estudió la influencia del flujo de Ar. Un flujo de 0,8 l/min, fue el valor óptimo para la obtención de elevada concentración de estructuras de tamaño reducido, puesto que flujos menores no generan el arrastre y la atmósfera sobresaturada necesarios, y un flujo mayor producía un arrastre excesivo de las especies evaporadas que impedía el posterior depósito de las partículas y el crecimiento de las nanoestructuras sobre la superficie de la pastilla precursora.

Tras estas pruebas, se concluyó que el tratamiento idóneo para el crecimiento de nanoestructuras alargadas de SnO_2 mediante vapor-sólido a partir de Sn metálico consiste en un tratamiento a 800°C durante 5h en presencia de un flujo de Ar de 0,8 l/min. El estudio llevado a cabo en este capítulo 5 se centra por tanto en las nanoestructuras, mayoritariamente nanohilos, crecidas mediante este tratamiento térmico (NW- SnO_2 -800-5h).

Con el fin de analizar la estructura cristalina de las nanoestructuras crecidas se realizaron medidas de XRD. Para evitar contribuciones de la pastilla, parte de los nanohilos fueron separados y depositados en un sustrato de acero en el que se realizan las medidas de XRD empleando la línea $K\alpha$ del Cu con $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$. En la Fig. 5.4 se muestra el patrón de XRD de la muestra NW- SnO_2 -800-5h adquiridos en incidencia normal. En esta medida de XRD se observa que las nanoestructuras así crecidas consisten en SnO_2 con estructura rutilo, y además se descarta la presencia de otros óxidos de estaño, tales como el SnO, y de Sn metálico, que podría haber aparecido como consecuencia de haberlo utilizado como precursor. Vemos además, como el pico dominante es el correspondiente a los planos cristalográficos (211), seguido por las orientaciones (110) y (101).

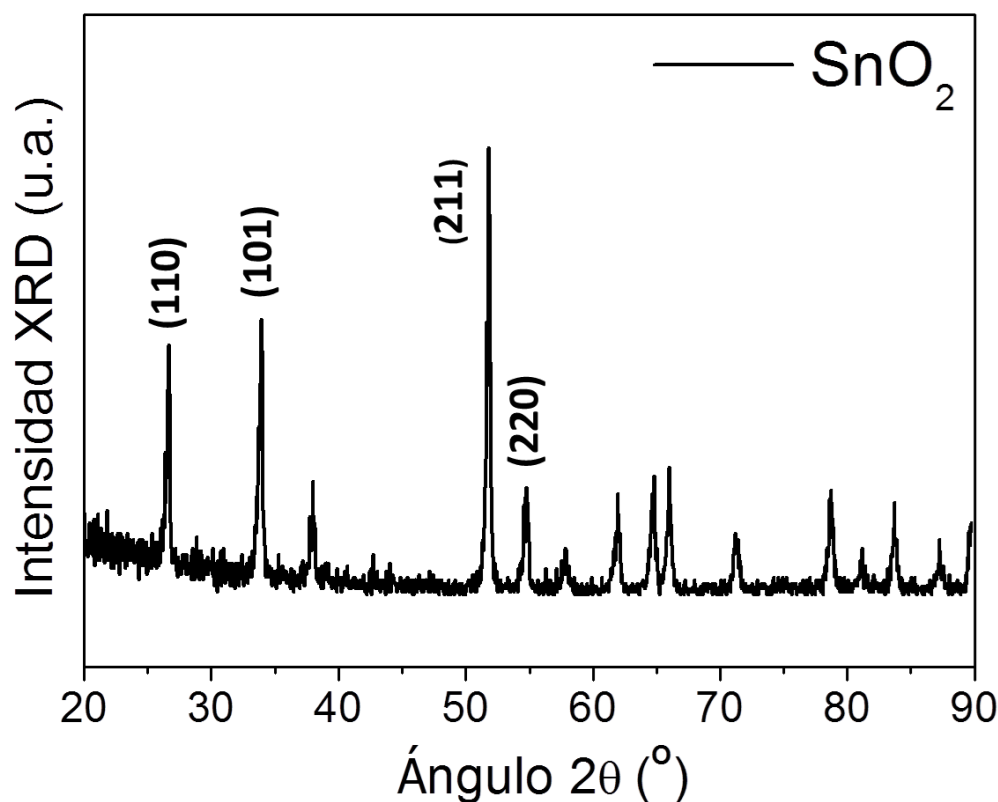


Figura 5.4. Patrón XRD adquirido en la muestra NW- SnO_2 -800-5h en incidencia normal.

En la Fig. 5.5 se muestran dos imágenes ópticas del aspecto de la pastilla tras el tratamiento térmico, y del aspecto de las estructuras que crecen sobre la pastilla, respectivamente. En la imagen se observa como las estructuras crecen en mayor concentración en los bordes de la pastilla, puesto que estas zonas son más favorables para el crecimiento. El aspecto de las pastillas es blanco (el color del SnO_2 en polvo) y las nanoestructuras son transparentes, aunque la maraña de nanohilos presenta un aspecto blanquecino y algodonoso.

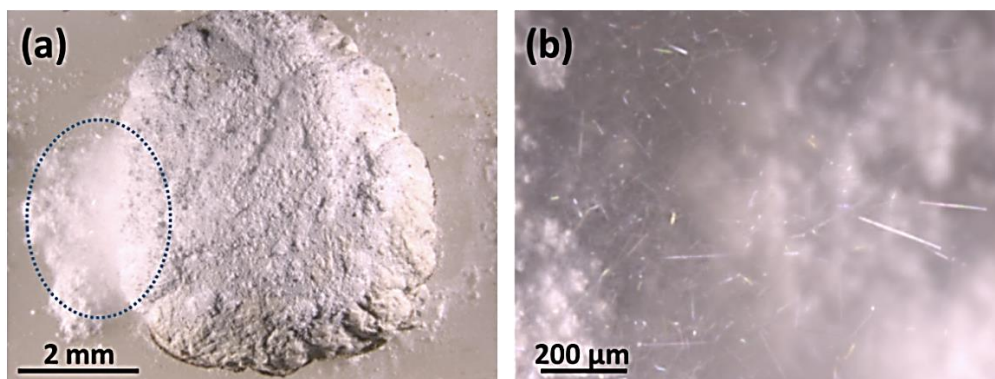


Figura 5.5. Imágenes ópticas del aspecto de (a) la muestra NW- SnO_2 -800-5h tras el tratamiento térmico. En (b) aparece ampliada la zona marcada en (a), en la que pueden observarse algunas de estructuras y su transparencia óptica.

Una vez obtenidas las nanoestructuras de SnO_2 , comprobada su estructura cristalina y descartada la presencia de otros óxidos o restos del precursor, el siguiente paso consistió en el estudio en detalle de la morfología de las mismas en el SEM. En la Fig. 5.6 se muestra el aspecto de algunas de las nanoestructuras de SnO_2 sin dopar más representativas obtenidas en la muestra NW- SnO_2 -800-5h.

La densidad de estructuras crecidas es muy alta, cubriendo una parte importante de la superficie de la pastilla. Los dos tipos principales de estructuras obtenidas son nanohilos y las estructuras que denominaremos *boomerang*. Dentro de los nanohilos, destacan los de tipo zigzag como se puede observar en la Figs. 5.6b y 5.6c. Nótese la alta concentración de nanohilos de tipo zigzag que se puede observar en la Fig. 5.6b. Estos nanohilos en zigzag van formando codos y creciendo en direcciones que van alternándose, en algunos casos de forma periódica. En general los nanohilos presentan grosores de cientos de nm y pueden alcanzar longitudes de varios cientos de μm. Los ángulos que se han observado entre segmentos consecutivos de los zigzags son de 68° y 112° . Por su parte, las estructuras de tipo boomerang, como se puede observar en la Fig. 5.6d, están formadas por dos ramas unidas formando cierto ángulo. Las nanoestructuras de tipo boomerang, aunque en mucha menor concentración, también son abundantes,

y sus morfologías también pueden variar, presentando ramas más finas o gruesas, distintos ángulos centrales, 68° y 112° , o incluso ocasionalmente crecimientos de nanohilos a partir de sus extremos, como se observa en la imagen de la Fig. 5.6d.

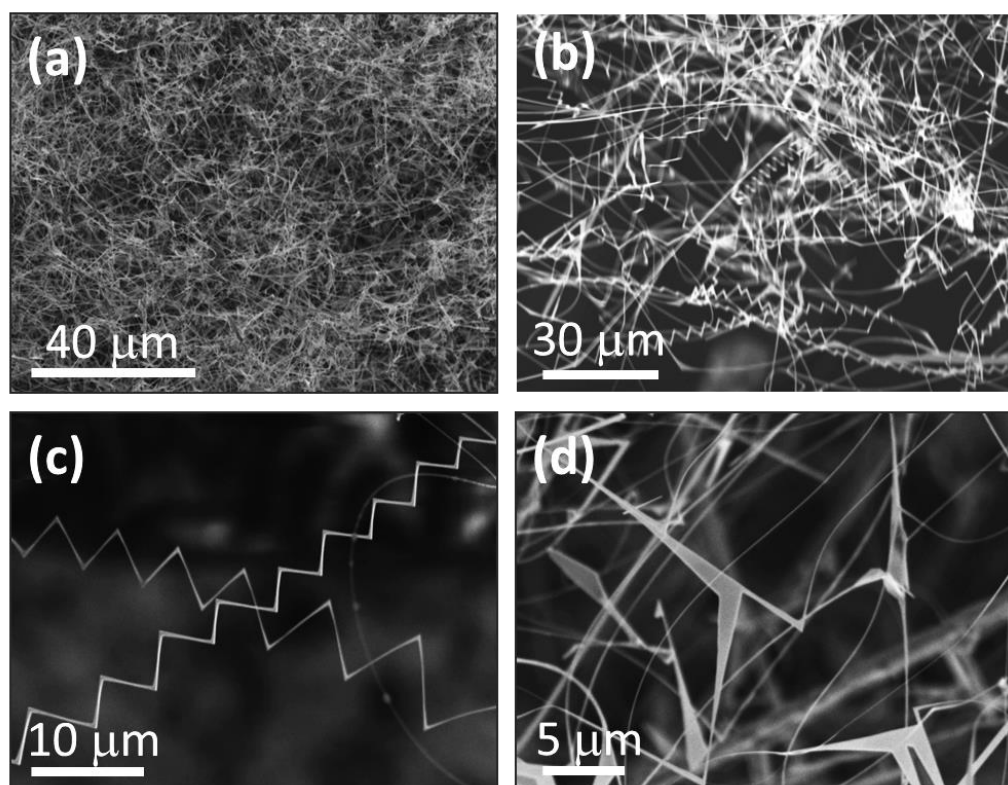


Figura 5.6. Imágenes de SEM de (a) superficie de la pastilla recubierta de nanoestructuras de la muestra NW- SnO_2 -800-5h. (b) y (c) Nanohilos de tipo zigzag. (d) Nanoestructuras de tipo boomerang.

Los *boomerangs* suelen presentar anchuras en la parte de central de las ramas de unas pocos μm , que van estrechándose hacia los extremos alcanzando valores de cientos de nm, mientras que presentan longitudes de varios μm . También aparecen, aunque en mucha menor concentración, estructuras de tipo varilla y de tipo cinta.

5.1.2. Muestras de SnO_2 dopadas con Cr

Para el crecimiento de las nanoestructuras de SnO_2 dopadas con Cr se utilizó el tratamiento que generaba la máxima concentración de nanoestructuras en el caso de las muestras sin dopar, es decir, un tratamiento llevado a cabo a 800°C durante 5h y con un flujo de Ar de 0,8 l/min. El proceso de dopado se realizó mezclando en un molino mecánico de bolas de ágata los polvos precursores deseados, que en este caso fueron Sn metálico y Cr_2O_3 , en una proporción controlada, y fabricando posteriormente la pastilla precursora con la ayuda de un troquel.

A diferencia de las muestras sin dopar (Fig. 5.5), en el caso de las muestras dopadas con Cr, las pastillas son del color verde característico del Cr_2O_3 , mientras que las nanoestructuras presentan un color blanquecino como se muestra en la Fig. 5.7. En esta figura se muestran tres pastillas de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$, fabricadas a partir del 2, 5 y 10% en peso de Cr_2O_3 crecidas a 800°C durante 5h y con un flujo de Ar de 0,8 l/min.

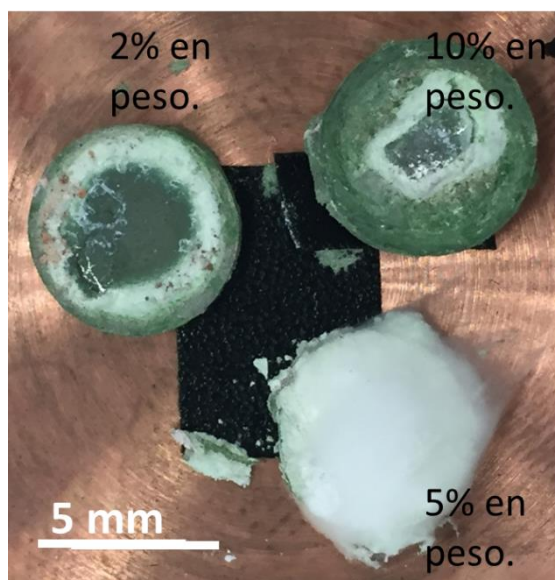


Figura 5.7. Imágenes ópticas del aspecto de las muestras tras los tratamientos térmicos en los casos de NW-Cr2-800-5h, NW-Cr5-800-5h y NW-Cr10-800-5h.

Nótese la gran diferencia en la concentración de estructuras obtenidas entre las diferentes concentraciones de Cr en la mezcla precursora, donde la muestra NW-Cr5-800-5h aparece totalmente recubierta de nanoestructuras, mientras que las muestras NW-Cr2-800-5h y NW-Cr10-800-5h presentan tan sólo un anillo blanco recubierto de nanoestructuras. El crecimiento de las estructuras comienza generalmente en los bordes de la pastilla, dado que estas zonas son las más favorables por ser las más expuestas al flujo de Ar, como puede observarse en las muestras NW-Cr2-800-5h. El dopado con Cr favorece el crecimiento de nanoestructuras si se utiliza la concentración adecuada de dopante en la mezcla precursora, puesto que la concentración de estructuras crecidas es mayor que en el caso sin dopar, como se observa en la imagen de la muestra NW-Cr5-800-5h de la Fig. 5.7.

5.2. Caracterización estructural, composicional y morfológica de las nanoestructuras alargadas de SnO_2 : Cr

En la adquisición de las medidas mostradas en este apartado, algunas nanoestructuras fueron separadas de la pastilla y depositadas en un sustrato adecuado, con el fin de evitar posibles contribuciones de la superficie de la pastilla a la señal analizada.

5.2.1. Dispersión de Rayos-X en energías (EDS)

Con el fin de conocer la composición de las nanoestructuras de SnO_2 :Cr crecidas, estas fueron estudiadas mediante EDS. Con el fin anteriormente mencionado, algunas nanoestructuras fueron depositadas en un sustrato de Si. Se estudiaron tres tipos de concentraciones iniciales: 2, 5 y 10% en peso de Cr_2O_3 con respecto a la cantidad inicial de SnO_2 . En la Figura 5.8 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de EDS adquirido en la muestra NW-Cr5-800-5h.

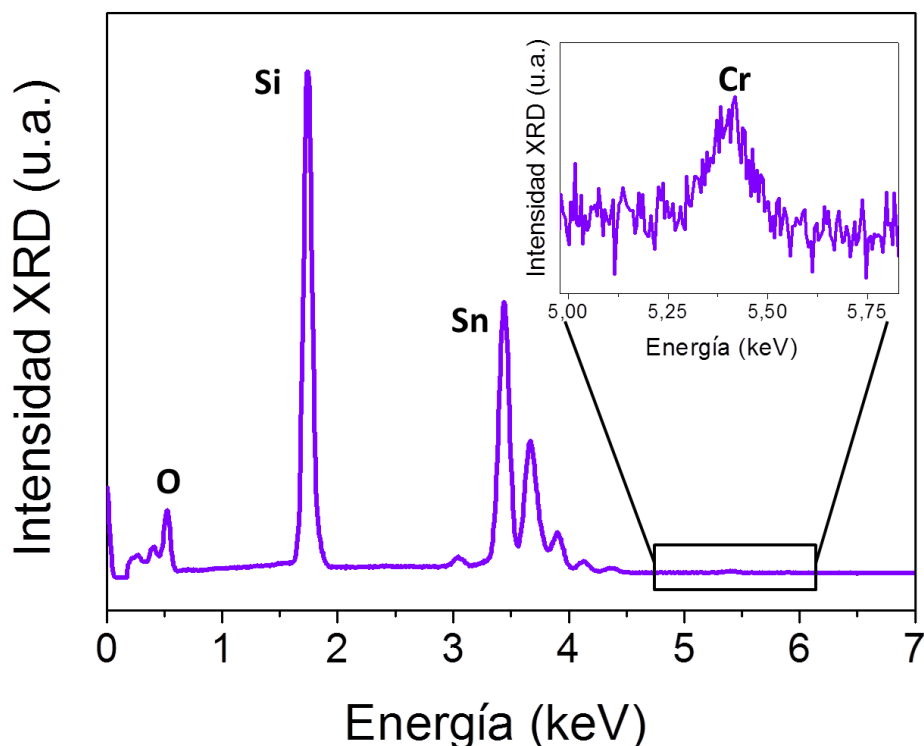


Figura 5.8. Espectro de EDS adquirido en las nanoestructuras de la muestra NW-Cr5-800-5h.

En el espectro de EDS de la figura vemos la presencia de los picos correspondientes al O, Si y Sn. El pico de Si corresponde al sustrato de Si. Como se puede observar en el detalle insertado en la figura, aparece un pico débil en torno a 5.3 keV correspondiente a las líneas K_α del Cr, lo que demuestra la presencia del Cr en las nanoestructuras. La cantidad de Cr promedio estimada a partir de la cuantificación del espectro es de en torno al 1% at. Sin embargo, la cantidad de Cr detectada en la superficie de la pastilla, alcanzó valores de hasta el 50% at.

Por otro lado, no se detectaron variaciones en la concentración de Cr en las estructuras en función de la cantidad de Cr_2O_3 en el polvo precursor, dentro de los límites de detección de esta técnica, lo que motivó el hecho de continuar el resto del estudio con las nanoestructuras obtenidas con la concentración intermedia de Cr_2O_3 (5% en peso).

5.2.2. Difracción de Rayos-X (XRD)

Las muestras fueron estudiadas mediante XRD, cuyas medidas fueron llevadas a cabo en condiciones de incidencia normal. En la Fig. 5.9 se presentan los patrones de XRD de una muestra de SnO_2 sin dopar (NW- SnO_2 -800-5h), utilizada como referencia, y otra dopada (NW-Cr5-800-5h).

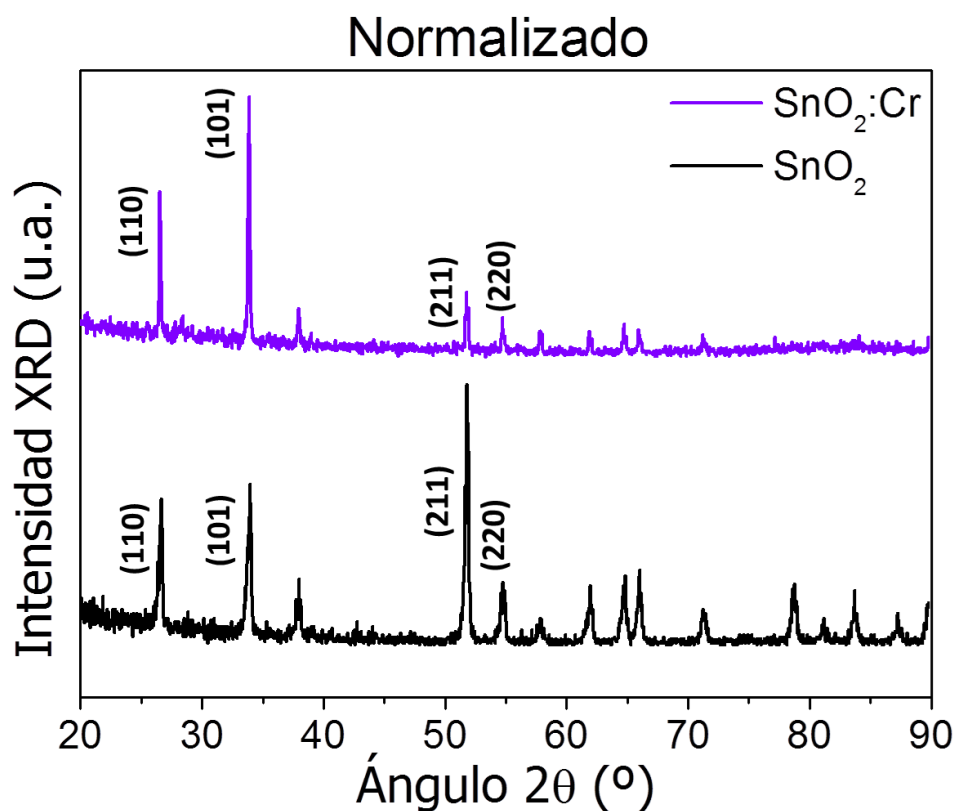


Figura 5.9. Patrones de XRD adquiridos en muestras NW- SnO_2 -800-5h y NW-Cr5-800-5h.

En este caso, algunas de las nanoestructuras fueron depositadas sobre un portamuestras de acero, propio del sistema experimental. Los patrones de XRD, tanto de las nanoestructuras sin dopar como de las dopadas, muestran que en ambos casos consisten en SnO_2 con estructura tetragonal rutilo. Sólo se observan picos correspondientes al SnO_2 rutilo, lo que indica que no existen restos de Sn metálico, ni de otros óxidos de Sn, ni de óxidos de Cr, ni de compuestos ternarios

con Cr-Sn. Puede observarse también que la intensidad relativa del pico de difracción asociado a los planos (211), que es el dominante en la muestra sin dopar, se reduce con el dopado con Cr. Por otro lado, el máximo de difracción asociado a los planos (101) es el dominante en la muestra dopada. No se han observado variaciones en la posición ni la anchura de los picos debido al dopado con Cr.

5.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El estudio morfológico de las nanoestructuras dopadas con Cr se realizó mediante medidas de SEM. En la Fig. 5.10 se muestran algunas imágenes de nanoestructuras correspondientes a la muestra NW-Cr5-800-5h.

Tras los tratamientos térmicos se obtuvieron principalmente nanohilos, boomerangs y nanocintas con grosores de cientos de nm, y longitudes de cientos de μm , de forma similar a las estructuras sin dopar, pero en una mayor concentración. La frecuencia de alternancia entre las direcciones de crecimiento en las nanoestructuras de tipo zigzag dopadas con Cr no es tan regular como en el caso sin dopar, como puede observarse en la Fig. 5.10a, en la que aparece un nanohilo en zigzag, cuyos segmentos van acortándose a medida que crece, hasta acabar en un nanohilo recto. En el caso de los zigzags, además de los ángulos de 68° y 112° , también aparecen ángulos de 135° que corresponden a la alternancia entre las direcciones [100] y [010]. Algunos de estos zigzags dopados muestran superficies laterales más desarrolladas y crecimientos irregulares, como se puede observar en la Fig. 5.10b, donde podemos considerar la formación de nanocintas en zigzag, en lugar de nanohilos, como consecuencia del crecimiento bidimensional de los mismos.

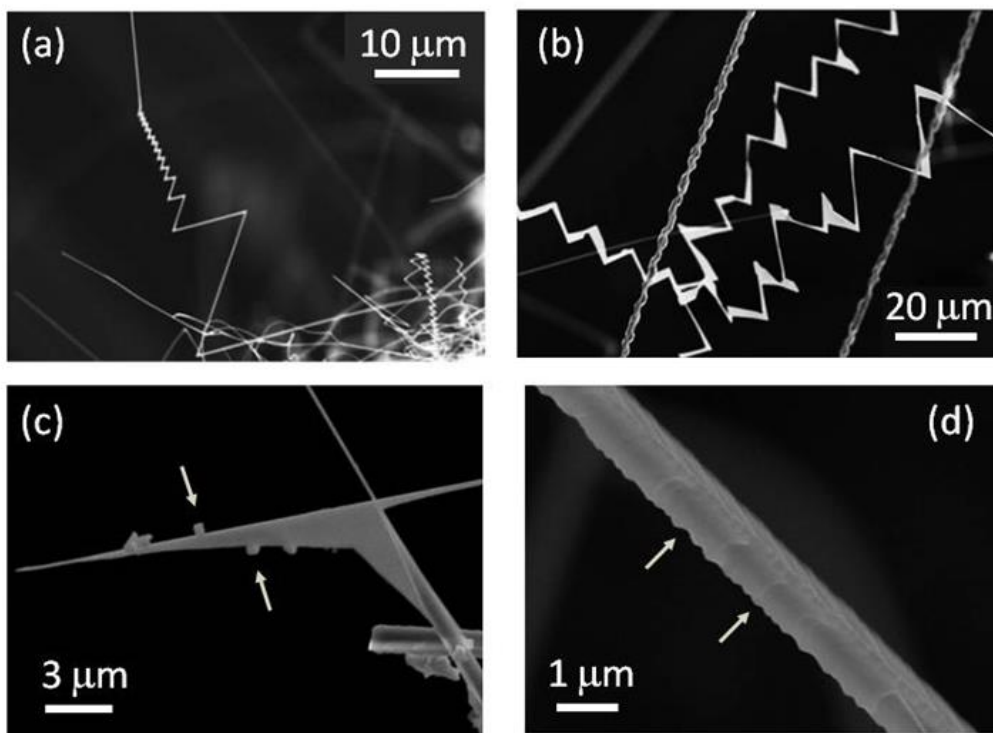


Figura 5.10. Imágenes de SEM adquiridas en la muestra NW-Cr5-800-5h que muestran (a) nanohilos en zigzag no periódicos, (b) zigzags con crecimientos bidimensionales, (c) y (d) un boomerang y una microvarilla, respectivamente, con crecimientos secundarios marcados con flechas blancas.

En esa misma imagen, también puede observarse la presencia de dos varillas escalonadas. Las estructuras de tipo boomerang son más comunes en las muestras dopadas con Cr que en las muestras de SnO_2 sin dopar. Algunos de estos boomerangs, ocasionalmente, pueden mostrar escalones y crecimientos secundarios, como los que aparecen marcados con flechas en la Fig. 5.10c. Como hemos dicho, la presencia del Cr como dopante, también da lugar a la aparición de microvarillas con caras laterales escalonadas, como muestra la Fig. 5.10d, lo que apenas ocurría en las muestras sin dopar. En general, el dopado con Cr introduce una serie de cambios morfológicos en las nanoestructuras con respecto a las muestras sin dopar, tales como el crecimiento de nanohilos más largos, la reducción en concentración de los nanohilos de tipo zigzag, la aparición de

crecimientos secundarios en las caras laterales de las nanoestructuras y la presencia de irregularidades en las mismas. Sin embargo, el grosor de las nanoestructuras prácticamente no se ve alterado como consecuencia del dopado.

5.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El estudio de algunas de las estructuras más representativas de la muestra NW-Cr5-800-5h se ha completado mediante TEM, como se observa en la Fig. 5.11. Para ello, se depositaron algunas nanoestructuras en la rejilla de TEM, que en este caso era de Cu. Para estas medidas se utilizó un microscopio TEM JEOL 2100 y unas condiciones de trabajo de 300 kV.

La Fig. 5.11a muestra algunas nanocintas y nanohilos monocristalinos obtenidos en las muestras dopadas con Cr. El grosor del nanohilo es inferior a los 100 nm, mientras que el de la nanocinta central es de decenas de nm. Como se muestra en la Fig. 5.11b, y ya se ha visto en las imágenes de SEM, en algunos casos los zigzags prácticamente pueden considerarse nanocintas en lugar de nanohilos, debido a su marcado carácter bidimensional. Además, muestran una apariencia mucho menos regular en las muestras dopadas, tanto en la frecuencia con la que cambia de dirección de crecimiento como la aparición de escalones y rugosidades en los bordes de las caras que los forman, como se observa en el detalle insertado de la Fig. 5.11b, por su parte, las estructuras de tipo boomerang, son más comunes en las muestras dopadas con Cr, como ya se ha indicado. Algunos de estos boomerangs con ángulos de 68° y 112° pueden observarse en la Fig. 5.11c. Las direcciones correspondientes a las ramas que forman el boomerang de 68° son las $[101]$ y $[10\bar{1}]$, como se ha confirmado mediante el patrón de SAED, que se muestra en el detalle insertado de esta figura, adquirido en el eje de zona $[010]$. En el caso de los boomerangs que presentan ángulos de 112° , las direcciones de crecimiento implicadas son la $[10\bar{1}]$ y la $[\bar{1}01]$. En el caso de la Fig. 5.11c, se puede observar la presencia de una macla en el eje del boomerang, marcada con una flecha.

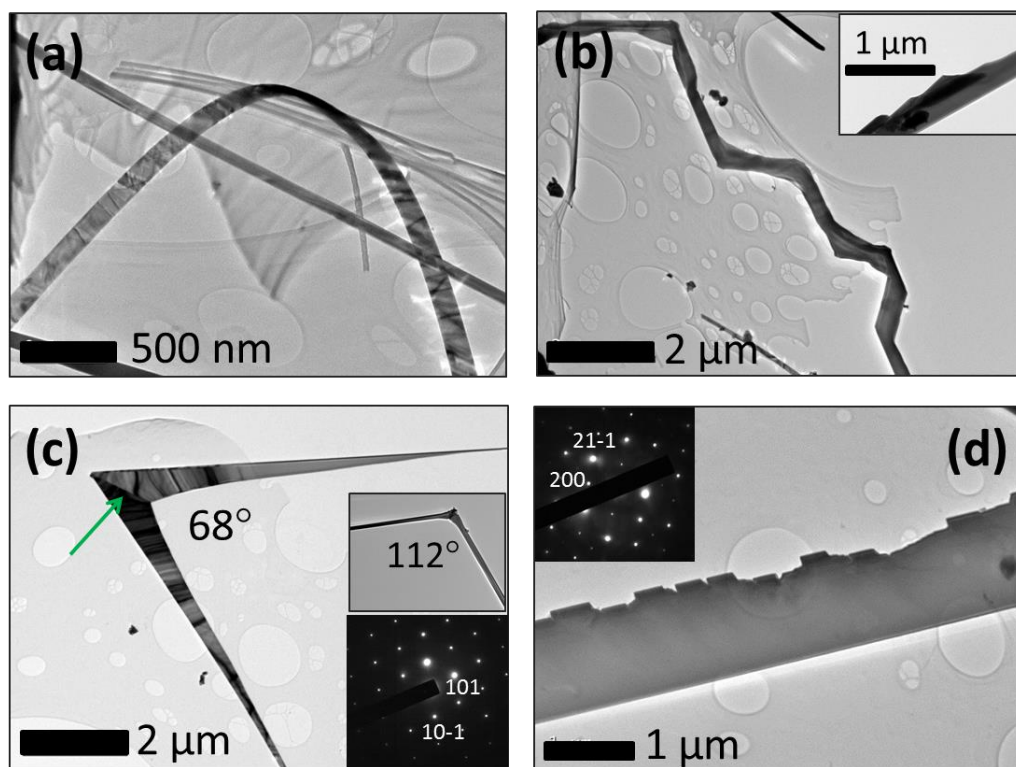


Figura 5.11. Imágenes de TEM adquiridas en la muestra NW-Cr5-800-5h donde se observan (a) nanohilos y nanocintas (b) zigzags irregulares, como se muestra en el detalle insertado en el que se observa un borde ampliado. (c) Una estructura de tipo boomerang formando un ángulo de 68° , donde se marca una macla con una flecha y su correspondiente patrón SAED adquirido en el eje de zona [010]. En el detalle insertado superior se muestra otro boomerang con un ángulo de 112° . (d) Una nanocinta “aserrada” y su correspondiente patrón SAED adquirido en la dirección [200].

Además, el dopado con Cr provoca la aparición de nuevos tipos de estructuras, no observadas antes en las muestras de SnO_2 sin dopar, como la nanocinta con bordes serrados mostrada en la Fig. 5.11d, cuyo patrón SAED se muestra en el detalle de esa misma figura. En ella puede observarse la presencia de multitud de escalones de decenas de nm a lo largo de una de sus caras laterales. En este caso, la dirección de crecimiento de la cinta corresponde a la dirección [001], mientras que los escalones laterales crecen a lo largo de la dirección [211].

5.2.5. Espectroscopía Raman

Para estudiar con más detalle la estructura cristalina y los modos vibracionales presentes en las muestras en estudio, se realizaron medidas de espectroscopía Raman sobre estructuras de la muestra NW-Cr5-800-5h depositadas en un sustrato de Si. Los espectros Raman normalizados adquiridos en nanoestructuras sin dopar y dopadas con Cr se muestra en la Fig. 5.12.

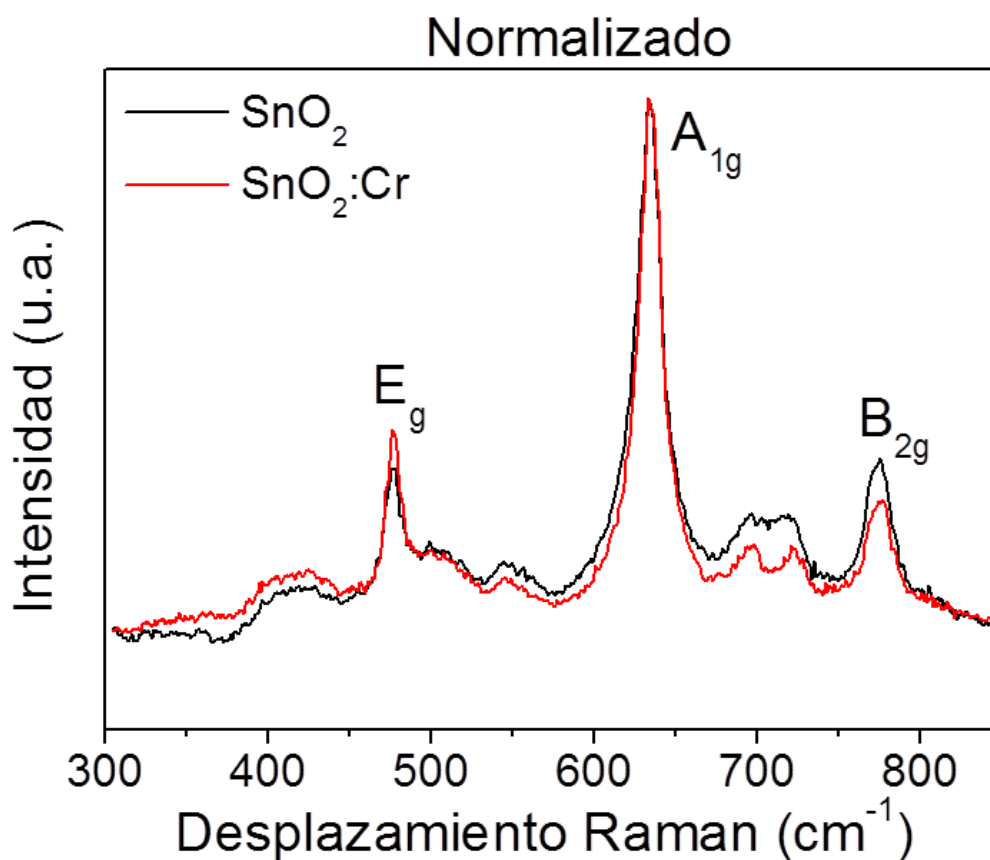


Figura 5.12. Espectros Raman adquirido en nanoestructuras de las muestras NW- SnO_2 -800-5h y Nw-Cr5-800-5h.

Los espectros Raman representados en la Fig. 5.12 son representativos, puesto que no se apreciaron variaciones significativas entre los espectros obtenidos en distintos puntos de la aglomeración de nanoestructuras analizada.

Como ya se explicó en el capítulo 3, el SnO₂ presenta estructura rutilo y pertenece al grupo espacial D_{4h}. Esta estructura cristalina presenta los modos Raman activos B_{1g}, E_g, A_{1g} y B_{2g}, los modos IR activos A_{2u} y 3E_u y los modos inactivos A_{2u} y B_{1u}.²¹⁴⁻²¹⁶ En nuestro caso, en la Fig. 5.12 se observan tres modos Raman principales centrados en 476, 633 y 775 cm⁻¹, relacionados con los modos E_g (476 cm⁻¹), A_{1g} (633 cm⁻¹) y B_{2g} (775 cm⁻¹), correspondientes al SnO₂ rutilo¹²⁶. También pueden observarse otros picos relacionados con el SnO₂ con intensidades relativas inferiores en 499, 545, 696 y 721 cm⁻¹. No se ha detectado la presencia de picos correspondientes a otros compuestos en los espectros Raman. Tanto en las muestras sin dopar como en las dopadas, el pico dominante es el correspondiente al modo A_{1g}. Sin embargo, se han detectado ligeras diferencias entre los espectros Raman de las muestras sin dopar y dopadas con Cr, como que la intensidad relativa del modo E_g es mayor en las muestras dopadas, mientras que el modo B_{2g} muestra una intensidad relativa mayor en las muestras sin dopar. Otra diferencia en función del dopado puede observarse en la región en torno a 700 cm⁻¹, que aparece más definida en la muestra dopada, en cuyo espectro se pueden distinguir dos picos bien diferenciados en esa zona.

5.3. Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS)

Para poder estudiar la estructura electrónica de nuestro material, se realizaron medidas de XAS en la línea BACH del Laboratorio de Radiación Sincrotrón Elettra, situado en Trieste (Italia). Las medidas de XAS se adquirieron en Modo TEY (*Total Electron Yield*), involucrando una gran sensibilidad superficial. Estas medidas se realizaron en un rango de energías entre 400 y 600 eV a temperatura ambiente en condiciones de ultra alto vacío (10⁻¹⁰ – 10⁻¹¹ Torr). La Fig. 5.13 muestra los espectros correspondientes a los bordes Sn M_{4,5}, O K y Cr L_{2,3}, adquiridos en las nanoestructuras de la muestra NW-Cr5-800-5h. En las figuras 5.13a y 5.13b, se incluyen como referencia los espectros correspondientes a la muestra sin dopar (NW-SnO₂-800-5h). Los picos

observados en los espectros de los bordes Sn $M_{4,5}$ y O K corresponden a la estructura electrónica del SnO_2 rutilo, como ya han publicado otros autores,^{204, 217} descartando la presencia de Sn metálico, SnO u otros óxidos. Por su parte, el borde Sn $M_{4,5}$ (489-504 eV) está formado por dos grupos de máximos, como se puede observar en la Fig. 5.13a. La primera región, desde 489 hasta 496 eV, se asocia con las transiciones entre niveles $3d_{5/2}$ y 5p en SnO_2 , mientras que la segunda región, desde 498 hasta 504 eV, corresponde a las transiciones entre los niveles $3d_{3/2}$ y 5p. También, puede observarse en el espectro, la presencia de un pico de intensidad muy débil anterior al borde de absorción (*pre-edge*) de Sn $M_{4,5}$ centrado en torno a 486 eV. Por su parte, el borde O K, mostrado en la Fig. 5.13b, está formado por dos picos principales situados entre 530 y 544 eV. Los picos situados entre 534 y 539 eV están sensiblemente mejor resueltos en el espectro adquirido en las nanoestructuras dopadas con Cr. Sin embargo, no se han observado grandes diferencias en los bordes Sn $M_{4,5}$ y O K entre las muestras sin dopar y dopadas con Cr, lo que puede deberse a la baja concentración de Cr presente en ellas.

En la Fig. 5.13c se presenta el borde $L_{2,3}$ del Cr, adquirido en las nanoestructuras dopadas. En este espectro pueden observarse los bordes L_2 y L_3 centrados aproximadamente en 577 y 585 eV, respectivamente. El borde L_2 consta de dos máximos situados en 576 y 578 eV, además de un hombro muy débil anterior al primer pico, situado en torno a 575 eV. La separación existente entre los bordes L_2 y L_3 es en este caso de 8 eV. También se adquirió, como referencia, bajo las mismas condiciones experimentales, el espectro XAS del Cr_2O_3 , que había sido utilizado como material precursor, representado en la Fig. 5.13d. Este espectro presenta una separación entre los bordes L_2 y L_3 , que están situados en este caso en 578 y 587 eV, de 7.9 eV. El espectro XAS del borde Cr $L_{2,3}$ adquirido en las nanoestructuras dopadas confirma la presencia del Cr como dopante. Además, pueden observarse diferencias claras entre los espectros adquiridos en las muestras dopadas con Cr y los adquiridos en el Cr_2O_3 , lo que

indica que la incorporación del Cr en las nanoestructuras de SnO_2 en estudio es diferente de la incorporación del Cr^{3+} en posiciones octaédricas en el Cr_2O_3 usado como referencia.

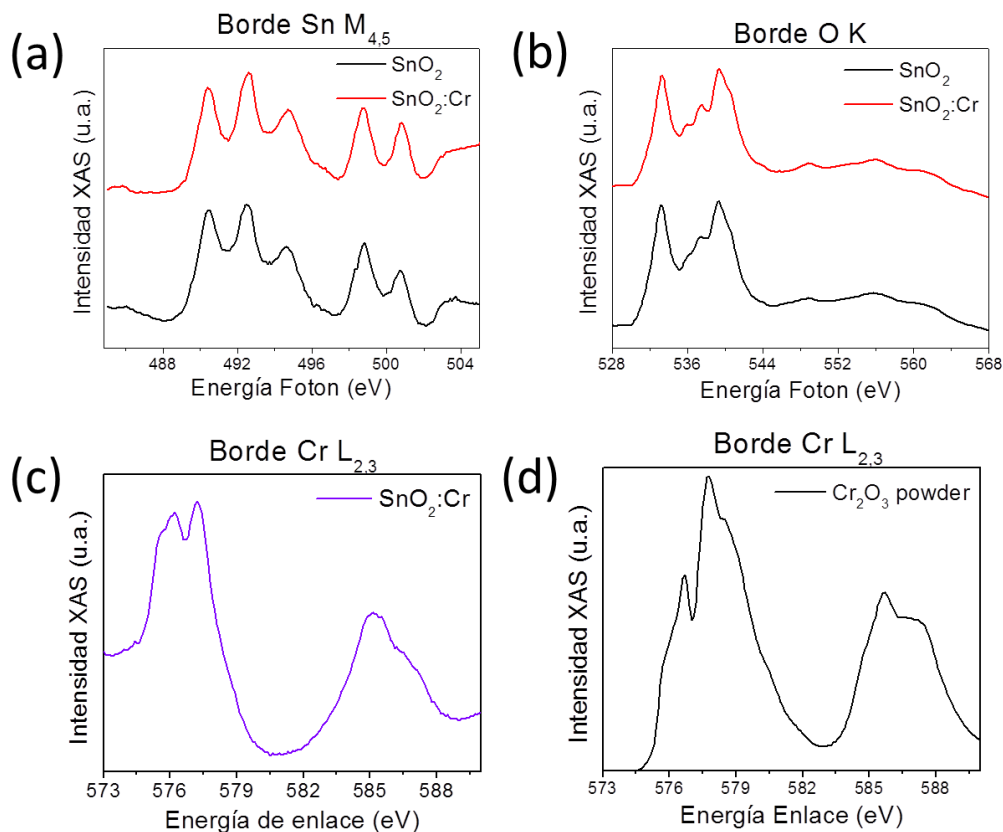


Figura 5.13. Espectros de XAS adquirido en las nanoestructuras de la muestra NW-Cr5-800-5h mostrando los bordes de absorción (a) Sn $M_{4,5}$, (b) O K y (c) Cr $L_{2,3}$. En (a) y (b) se incluyen los espectros de referencia de la muestra NW- SnO_2 -800-5h sin dopar. El borde Cr $L_{2,3}$ del Cr_2O_3 , usado como referencia, se muestra en (d).

5.4. Catodoluminiscencia (CL)

En este capítulo, también se ha estudiado la respuesta luminiscente de las nanoestructuras de SnO_2 sin dopar y dopadas con Cr, así como los efectos del dopado en dicha propiedad, mediante la técnica de CL. El espectro de CL adquirido en las muestras sin dopar y dopadas con Cr (NW-Cr5-800-5h) se muestra en la Fig. 5.14.

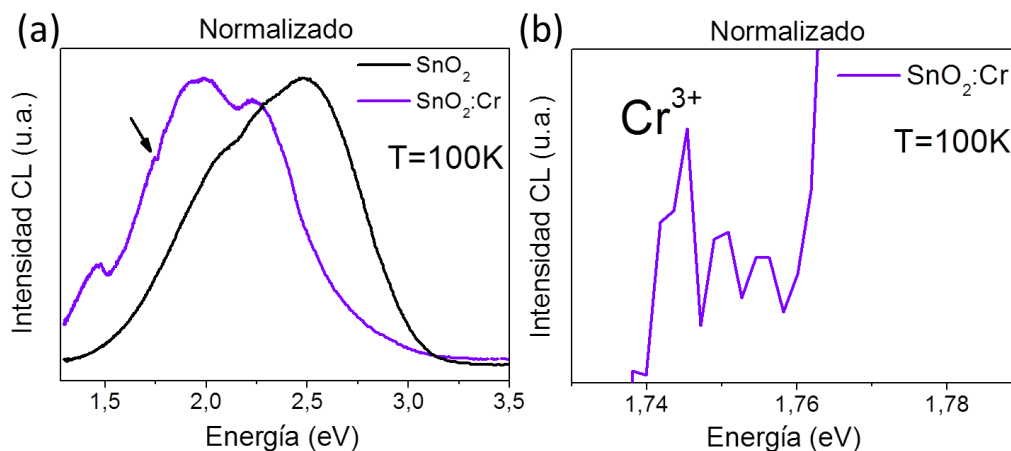


Figura 5.14. Espectros normalizados de CL adquiridos a 100 K en nanoestructuras de SnO_2 sin dopar y dopado con Cr (NW-Cr5-800-5h). (b) Detalle ampliado de la zona marcada con una flecha en el espectro de (a).

Como ocurría con el estudio de Raman, cabe resaltar que los espectros de CL aquí representados son representativos puesto que se han obtenido resultados equivalentes en diferentes regiones de las muestras analizadas. Las medidas de CL se tomaron a baja temperatura ($T \sim 100\text{K}$), con un potencial de aceleración de 20 kV.

Como ya se explicó en el capítulo cuarto, el SnO_2 sin dopar presenta una emisión ancha de CL en el rango visible, formada por tres emisiones características, centradas en 1.94 eV (naranja), 2.25 eV (verde) y 2.58 eV (azul),¹⁷² como se observa en la Fig. 5.14a. Pueden observarse variaciones entre las intensidades relativas de las emisiones características naranja, verde y azul, entre las muestras sin dopar y dopadas. En concreto, la intensidad relativa de la banda azul (2.58 eV) disminuye drásticamente en las muestras dopadas, mientras que las intensidades relativas de las bandas naranja y verde aumentan en estas muestras.

Además de las emisiones características de SnO_2 puro, la señal de CL adquirida en las muestras dopadas presenta una emisión débil en torno a 1.5 eV.

Esta emisión luminiscente también estaba presente en los espectros de CL adquiridos en los microtubos de SnO₂ dopados con Cr, detallados en el capítulo cuarto de este trabajo de tesis doctoral.

Un análisis detallado del espectro de CL adquirido en las muestra dopadas con Cr, observado en la Fig. 5.14b, indica además la presencia de una emisión débil en torno a 1.75 eV, que aparece marcada con una flecha en la Fig. 5.14a. Esta emisión compleja, que no aparece en el espectro de CL correspondiente a las nanoestructuras sin dopar, se asocia a la presencia de iones Cr³⁺ en posiciones octaédricas.

5.5. Discusión

La fabricación de nanoestructuras de SnO₂ con tamaño y morfología controlable ha alcanzado un gran interés en los últimos años debido a su uso como posibles piezas o partes en la fabricación de dispositivos nanotecnológicos y su aplicabilidad en diferentes campos de investigación, tales como el sensado de gases^{27, 218-222} y la optoelectrónica.²²³ El tamaño y morfología de las nanoestructuras de SnO₂ juega un papel crucial en la mayoría de estos dispositivos, dado que la energía asociada a las distintas superficies del SnO₂ es un parámetro determinante que puede modificar la respuesta catalítica, adsorbente y de sensado del material.²²⁴ En la mejora de estas aplicaciones, la relación superficie/volumen también es un parámetro relevante a tener en cuenta. Por lo tanto, existe un gran interés en el diseño y control de la morfología y dimensiones de las estructuras de SnO₂ mediante determinados procedimientos, con el fin de optimizar y mejorar su aplicabilidad en dispositivos basados en la respuesta superficial del material. La presencia de dopantes, tales como Sb, Zn o Er,^{70, 225} ha demostrado tener una influencia notable tanto en la morfología final de las micro y nanoestructuras, como en la modulación de algunas de sus propiedades eléctricas y ópticas, lo que permite mejorar y adecuar el comportamiento de las mismas. Entre los distintos dopantes, el Cr ha atraído una

creciente atención dado que el dopado con este material puede provocar variaciones en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas del SnO₂.^{82-83, 206, 226} De hecho, el SnO₂ dopado con Cr ha demostrado presentar ferromagnetismo a temperatura ambiente, fenómeno cuyo origen aún es objeto de debate científico.²⁰⁶ Además, como ya se explicó en el capítulo 4, el Cr puede comportarse como un ion ópticamente activo en el SnO₂, ampliando su posible uso en dispositivos ópticos. Diversos trabajos se han centrado en el estudio de nanopartículas de SnO₂ dopado con Cr,²²⁷ sin embargo, son muy pocos los trabajos publicados sobre nanoestructuras alargadas de este mismo material y el estudio de sus propiedades ópticas,²⁰⁶ tema en el que se centra el presente capítulo. Asimismo, los trabajos publicados sobre la influencia del dopado con Cr en la morfología de las nanoestructuras de SnO₂ son muy escasos. Algunos de estos aspectos requieren un estudio más profundo para poder comprender la incorporación de Cr en la red del SnO₂ y explotar la posibilidad del dopado con Cr en el diseño de dispositivos tecnológicos.

En este trabajo se han fabricado nanoestructuras alargadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Cr, tales como nanohilos, cintas, zigzags, y boomerangs, siguiendo el método vapor-sólido sin el uso de catalizadores.²²⁸

Los tratamientos térmicos utilizados en el crecimiento de nanoestructuras de SnO₂ sin dopar a partir de Sn metálico se desarrollaron a temperaturas muy inferiores a los 1400 °C utilizados en el crecimiento de los microtubos de SnO₂ descrito en el capítulo tercero, para los que se empleó SnO₂ como precursor. El hecho de trabajar con temperaturas más bajas ha sido un objetivo inicial de esta investigación. Reducir la temperatura a la que se llevan a cabo los tratamientos térmicos tiene un impacto directo en el coste económico, que se ve notablemente reducido, y además el tamaño que alcanzan las estructuras crecidas es menor.²²⁹ Debido a este hecho, se escogió un material precursor con una temperatura de fusión baja, como el Sn metálico. Tras varias pruebas en las que se modificaron

las diferentes variables, se observó que el tratamiento más idóneo, para la obtención de la mayor concentración posible de nanoestructuras, era a 800 °C durante 5h y con un flujo de Ar de 0.8 l/min. Con este tratamiento se obtuvieron una gran densidad de estructuras, en su mayoría nanohilos, con secciones de cientos de nm y longitudes que podían alcanzar las 200 μm . Además de nanohilos, entre los que destacan los de tipo zigzag, también se obtuvieron otras nanoestructuras alargadas tales como nanocintas y boomerangs. La mayoría de los trabajos previos que reportan nanoestructuras de SnO_2 similares utilizan catalizadores o métodos de síntesis complejos, a diferencia de este trabajo. Además, las temperaturas utilizadas cuando se parte de Sn metálico como precursor se encuentran entre 800-900 °C, mientras que cuando se parte de SnO o SnO_2 como precursores, las temperaturas comúnmente utilizadas son de alrededor de 900 y 1400 °C, respectivamente, siendo también mayores las dimensiones de las estructuras obtenidas.^{71, 230} Vemos en este trabajo de tesis, que al cambiar de precursor pasamos de tratamientos térmicos a alta temperatura (~ 1400 °C), utilizando SnO_2 como precursor, a temperaturas muy inferiores (~ 800 °C), utilizando Sn metálico, y de estructuras micrométricas que alcanzaban varios mm de longitud a estructuras nanométricas que alcanzan algunas centenas de μm como mucho. He aquí que la elección del precursor sea un parámetro importante a tener en cuenta. Por otro lado, el hecho de que no se haya observado la presencia de gotas de Sn metálico en los extremos de las nanoestructuras, ni en SEM ni en TEM, unido a que tampoco se ha detectado Sn metálico mediante XRD, apunta a que el crecimiento de las estructuras es de tipo vapor-sólido, pudiendo descartar un proceso de tipo vapor-líquido-sólido autocatalítico, como sí se ha observado en otros trabajos.²³¹⁻²³² En su trabajos, J. Duan *et al.*²³³⁻²³⁴ parten de Sn metálico y tras el tratamiento térmico a 900°C, consiguen crecer nanocintas de SnO_2 en zigzag en las que no se observan gotas ni ningún otro rastro del precursor, por lo que también afirman que el crecimiento está gobernado por un proceso de tipo vapor-sólido en lugar de vapor-líquido-sólido.

Entre las nanoestructuras crecidas, destacan los nanohilos de tipo zigzag, muy abundantes y con una morfología muy interesante. Este tipo de nanoestructuras, cuyo crecimiento va alternando diferentes direcciones ya han sido publicadas en el caso de SnO_2 sin dopar.²³³⁻²³⁶ En este trabajo, se han obtenido dos tipos de nanohilos en zigzag: los primeros, con ángulos de aproximadamente 68° , están formados por la alternancia entre las direcciones $[101]$ y $[10-1]$, mientras que los segundos que alternan las direcciones $[10-1]$ y $[-10-1]$ crean ángulos de unos 112° entre los distintos segmentos que forman los zigzags.²³³ En las Fig. 5.15a y 5.15b se muestran dos esquemas de nanohilos en zigzag con ángulos de alternancia de 68° y 112° , respectivamente. En la Fig. 5.15c, por su parte, se muestra un esquema con las direcciones cristalinicas implicadas y los ángulos entre ellas que, como puede observarse, concuerdan muy bien con los ángulos experimentales.

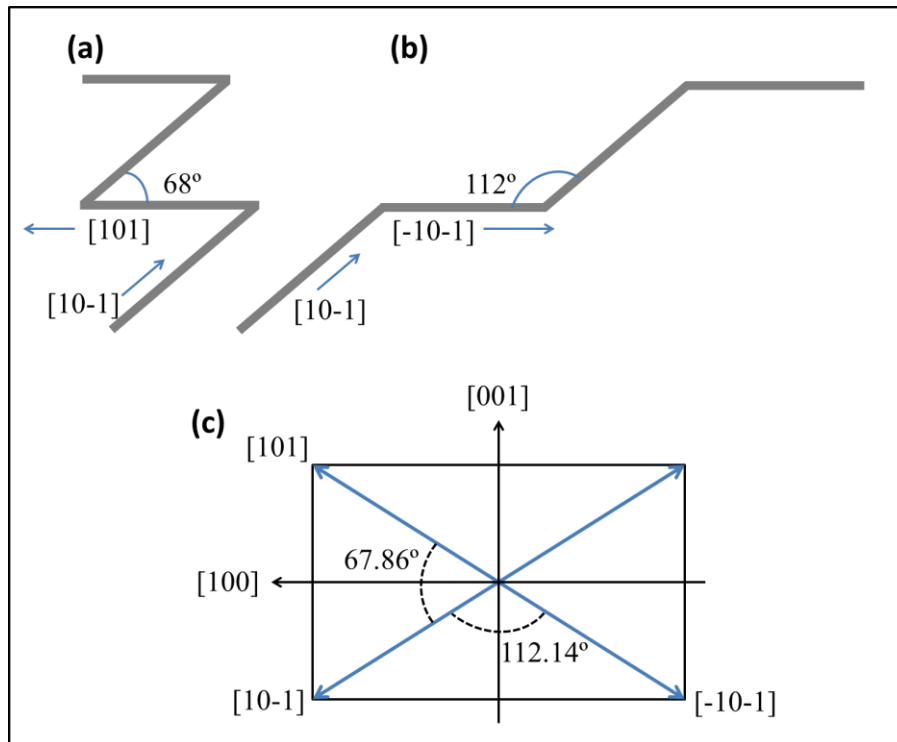


Figura 5.15. Esquemas de dos nanohilos en zigzag con ángulos experimentales de (a) 68° y (b) 112° . (c) Esquema de las direcciones cristalinicas implicadas con los ángulos teóricos entre ellas.²³³

Como publicaron varios autores, entre ellos Beltran *et al.*,¹⁵⁶ las caras pertenecientes a la familia {101} poseen energías superficiales inferiores a las {001}. En ese mismo trabajo, se describe como la velocidad de crecimiento a lo largo de las direcciones [101] y [10-1] son prácticamente equivalentes, por lo que pequeños cambios en las condiciones de crecimiento, tales como variaciones en las presiones parciales, en la temperatura, la presencia de defectos, etc., pueden provocar fácilmente la alternancia en las direcciones de crecimiento en los zigzag.²¹⁸ En el trabajo de J. Duan *et al.*²³³ se propone un modelo de crecimiento para las nanocintas en zigzag. Los autores proponen que en las etapas iniciales del proceso de formación las nanoestructuras crecen a lo largo de la dirección preferencial, hasta que en la zona próxima al punto de crecimiento se produce una ligera variación en las condiciones (temperatura, presiones parciales de los reactantes, etc.) que da lugar a un cambio en la dirección de crecimiento. Como el crecimiento a lo largo de esta segunda dirección es menos favorable energéticamente, aunque sean prácticamente equivalentes, es transitorio, de tal forma que tras un breve periodo el crecimiento vuelve a producirse a lo largo de la dirección preferente. De esta manera, las estructuras de tipo zigzag se forman como consecuencia de la alternancia entre dos direcciones con energías similares. Por otra parte, no puede descartarse que la alternancia entre las direcciones de energías similares se produzca como consecuencia de la aparición de defectos extensos periódicos tales como maclas.

De forma análoga al crecimiento de los microtubos dopados con Cr, descrito en el capítulo tercero, en este caso, para conseguir el crecimiento de las nanoestructuras dopadas se utilizó el mismo tratamiento térmico que ya había sido optimizado para las muestras sin dopar. En la fabricación de las muestras dopadas se mezclaron como precursores polvos de Sn metálico y Cr_2O_3 en diferentes concentraciones. En las nanoestructuras crecidas se observaron una serie de cambios introducidos por el Cr como dopante. El primero de ellos consiste en que el Cr favoreció el crecimiento de nanoestructuras, ya que la

densidad de estructuras obtenidas era mayor que en las muestras sin dopar. De nuevo, se obtuvieron principalmente hilos y cintas, con secciones de cientos de nm y longitudes de cientos de μm , similares a las sin dopar. En las muestras de SnO₂ sin dopar, dada la ligera diferencia entre las energías de las superficies cristalinas (110) y (010), que son respectivamente 1.20 y 1.27 J·m⁻²,¹⁵⁶ una ligera fluctuación en las condiciones de crecimiento haría pasar de una dirección de crecimiento a la otra.²³³ El dopado con Cr dio lugar a que el número de zigzags se viese reducido y, además, la frecuencia en la alternancia de las direcciones de crecimiento no es tan regular como en las muestras sin dopar, lo que apunta a que la energía superficial asociada a las dos direcciones de crecimiento implicadas puede variar como consecuencia del dopado. En las estructuras en zigzag, además de los ángulos de 68° y 112°, aparecen estructuras con ángulos de 135° correspondientes a la alternancia entre las direcciones [100] y [010]. Este ángulo también ha sido observado en nanocintas en zig-zag de SnO₂ sin dopar,^{233, 236} pero en nuestro caso no lo habíamos observado en las muestras sin dopar. También se observó que en muchos de los zig-zags dopados podía observarse un mayor desarrollo de las caras laterales, produciendo crecimientos bidimensionales, dando lugar a nanoestructuras más parecidas a las nanocintas en zigzag reportadas por J. Duan *et al.*²³³⁻²³⁴ y L. Huang *et al.*²³⁶ En este último trabajo, los autores proponen un modelo de crecimiento en dos pasos para las nanocintas en zigzag que podría describir nuestros resultados experimentales. En la Fig. 5.16a aparece esquematizado este modelo. El primer paso en la formación de estas estructuras bidimensionales en zigzag consiste en la formación de un nanohilo en zigzag según el modelo anteriormente explicado. El segundo paso consiste en el crecimiento lateral, aumentando su grosor. Al principio, las especies en fase vapor se depositan en los puntos cóncavos con forma de “V”, energéticamente más favorables, donde van formando apilamientos de átomos, a los que continuamente van llegando nuevos átomos. Este proceso cesará cuando las capas apiladas lleguen a depositarse sobre los codos debido a la mayor energía

superficial en esas posiciones convexas.²³⁶ El resultado final es una nanocinta en zigzag con los codos recortados como se observa en nuestras imágenes de TEM, como la Fig. 5.11b. En las nanoestructuras de tipo boomerang, más abundantes en las muestras dopadas con Cr, se observaron escalones y crecimientos secundarios. Se observó mediante TEM, que los boomerangs tenían una macla en el centro, hecho que también había sido observado por Y. Wang et al.²³⁷ en nanovarillas con forma de V. En este trabajo el autor también observó en estas nanovarillas que los ángulos presentes entre sus ramas eran de 68° y 112° .

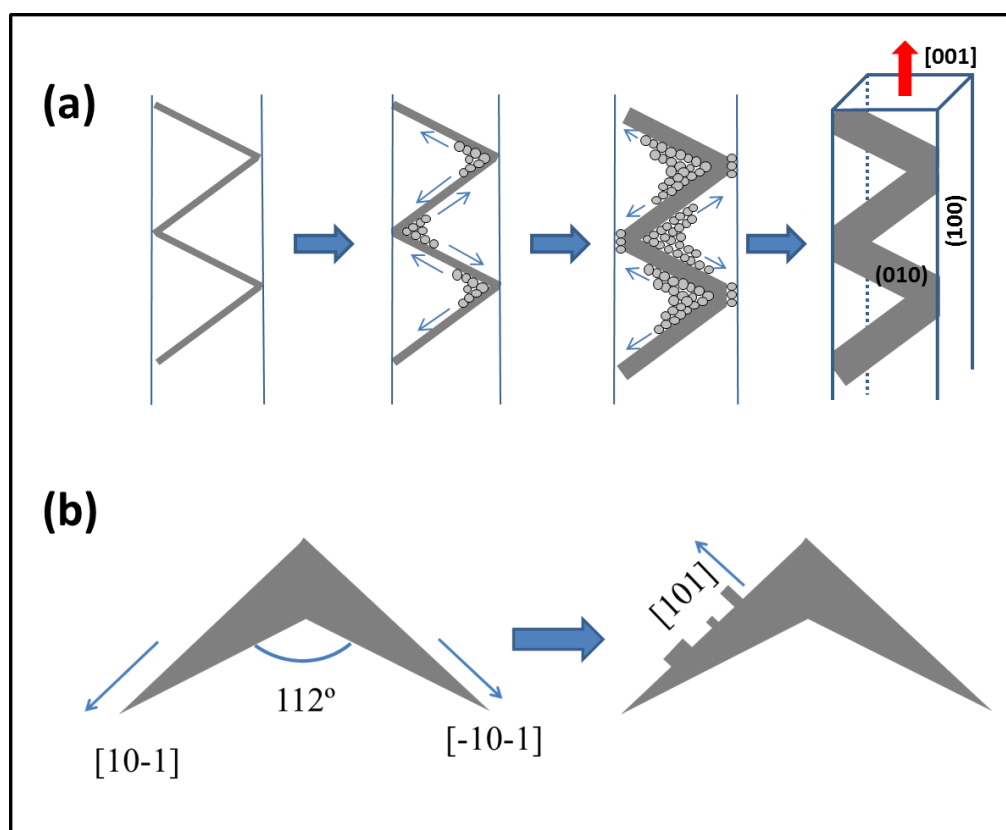


Figura 5.16. Esquemas de (a) crecimiento de nanocintas en zigzag a partir de nanohilos en zigzag²³⁶ y (b) aparición de crecimientos secundarios sobre nanoestructuras, en este caso de tipo boomerang, como consecuencia del dopado en ambos casos.

Además, en las nanoestructuras de tipo boomerang también se observó la aparición de crecimientos secundarios perpendiculares a la cara en la que crecen

(véase Fig. 5.10c). En la Fig. 5.16b se muestra un esquema, a modo de ejemplo, de los crecimientos secundarios que aparecen en los boomerangs, tomando como ejemplo uno con un ángulo de 112°. La rama lateral sobre la que se produce el crecimiento secundario corresponde con la dirección [10-1], mientras que el crecimiento lateral se produce según la dirección energéticamente favorable [101], formándose 90° entre los crecimientos secundarios y la superficie de la cara sobre la que crecen. En otros casos los crecimientos secundarios se producen en otras caras, pero siempre crecen perpendicularmente a la superficie. En las muestras dopadas con Cr también se observó la aparición de microvarillas con caras laterales escalonadas, Fig. 5.10d, estructuras que no se observaron en las muestras sin dopar. Estos escalones son semejantes a los crecimientos secundarios descritos en los boomerangs y deben tener un origen similar, si bien las direcciones de crecimiento implicadas en este caso son diferentes, siendo en la nanocinta de la Fig. 5.11d la dirección de crecimiento de la cinta la [001], mientras que los escalones laterales crecen a lo largo de la dirección [211]. Dados todos estos hechos, parece razonable concluir que el dopado con Cr favorece la aparición de puntos de nucleación que promueven el crecimiento bidimensional de las caras laterales de las nanoestructuras, así como la aparición de crecimientos secundarios, en ambos casos en las direcciones de crecimiento energéticamente más favorables.

En este trabajo se fabricaron muestras de SnO₂:Cr empleando diferentes concentraciones iniciales de Cr₂O₃ en el polvo precursor, concretamente, al 2, 5 y 10% en peso. De forma análoga a lo discutido en el capítulo 3, no se han observado diferencias en la concentración final de Cr en las estructuras, en torno al 1 % atómico, ni en su morfología, si bien la muestra crecida a partir del 5 % de Cr₂O₃ presenta una mayor concentración de nanoestructuras. Por lo tanto, este trabajo se ha centrado en el estudio de las nanoestructuras crecidas a partir de la concentración intermedia de dopante en la mezcla precursora (5% en peso), como muestra representativa de las nanoestructuras de SnO₂:Cr. Sin embargo, la

cantidad de Cr detectada en la superficie de la pastilla tras la cuantificación, alcanzó valores de hasta el 50% at. Teniendo en cuenta que los tratamientos térmicos se llevaron a cabo a 800 °C y la enorme diferencia entre las temperaturas de fusión de los precursores, ~800 °C el Sn metálico y ~2400 °C el Cr₂O₃, parece razonable pensar que, de forma análoga a lo discutido en el capítulo tercero, estos hechos condicionan la incorporación del dopante. Además, como ya se discutió en ese capítulo, en otros trabajos que utilizan vapor-sólido como método de crecimiento de micro y nanoestructuras de SnO₂ dopado,^{70, 160} las concentraciones de dopante obtenidas son también bajas, por lo que parece que existe un límite máximo de dopado propio del método de crecimiento. Este hecho unido a que los resultados obtenidos en este capítulo y en el capítulo 3 son muy semejantes, nos hace pensar que la máxima incorporación de Cr en el SnO₂ mediante el método de vapor-sólido es de en torno al 1% at. Con otras técnicas tales como la difusión o la implantación iónica los dopados que pueden alcanzarse son mucho más elevados, si bien los costes implicados en esos procesos también lo son, así como los posibles defectos generados en las estructuras, que requerirían de un tratamiento térmico posterior a la implantación.

La estructura cristalina de las nanoestructuras fue estudiada mediante XRD, TEM y espectroscopía Raman. Del análisis de los patrones de XRD de las nanoestructuras dopadas crecidas, se observó que consistían en SnO₂ con estructura tetragonal rutilo, y se descartó la presencia de restos de Sn metálico del precursor, de otros óxidos de Sn así como de compuestos ternarios. Los resultados de XRD muestran variaciones en la intensidad relativa de los picos de difracción entre las muestras sin dopar y dopadas. Se observó que el pico de difracción dominante en las nanoestructuras sin dopar, el correspondiente a los planos (211), disminuye en las muestras dopadas, en las que el dominante pasa a ser el (101). El hecho de que el pico de difracción dominante en las muestras sin dopar sea el correspondiente a los planos (211), el cual no concuerda con las direcciones predominantes de las nanoestructuras, puede atribuirse a la presencia

de restos de la superficie de la pastilla desprendidos al intentar separar las nanoestructuras de la misma. El hecho de que no se observasen variaciones en la posición ni anchura de los picos como consecuencia del dopado nos hace pensar en una posible sustitución parcial del Sn⁴⁺, no sólo por iones de Cr⁴⁺, sino también por iones Cr³⁺ con un radio iónico similar al del Sn⁴⁺.²⁰⁶ Concretamente los radios iónicos de estos iones son: R_{Sn⁴⁺}=0.64 Å, R_{Cr⁴⁺}=0.55 Å y R_{Cr³⁺}=0.62 Å.

Tanto la promoción como la inhibición de direcciones de crecimiento pueden estar causadas por la presencia de átomos del dopante en las nanoestructuras en crecimiento, lo que conllevaría también cambios morfológicos, como ya han publicado otros autores. Feng *et al.* comprobaron que el dopado con Sb induce variaciones en la morfología de las nanoestructuras de SnO₂, que varían de nanohilos con superficies lisas a nanohilos con superficies escalonadas.²³⁸ La variación de nanoesferas a nanoláminas en SnO₂ como consecuencia del dopado con Zn, fue publicado por Zhao *et al.*²³⁹ En nuestro caso, la presencia del Cr puede modificar las energías de las distintas superficies del SnO₂, lo que, por consiguiente, puede alterar el ritmo de crecimiento de algunos planos cristalográficos y conducir a la modificación de la morfología final de las nanoestructuras.²⁴⁰ Este hecho, se corroboró con las medidas de TEM llevadas a cabo en algunas de las nanoestructuras de SnO₂:Cr. Mediante el uso de esta técnica se llegó un mayor grado de detalle en la comprensión de la morfología de las estructuras y el proceso que gobierna el crecimiento de las mismas. La presencia de defectos y de posiciones energéticamente favorables para los átomos de Cr en la red del SnO₂, así como la difusividad del Cr a lo largo de las distintas direcciones de crecimiento, gobiernan el proceso de dopado, introduciendo modificaciones en los ritmos de crecimiento y, por consiguiente, los cambios en la morfología final de las nanoestructuras crecidas, como confirman las medidas de SEM, XRD y TEM.

Además, se llevaron a cabo medidas de espectroscopía Raman con el fin de ahondar más en la estructura cristalina y los modos vibraciones de las nanoestructuras crecidas, así como en el efecto del dopado con Cr. Los principales picos observados tanto en las muestras dopadas como en las no dopadas fueron E_g (476 cm⁻¹), A_{1g} (633 cm⁻¹) y B_{2g} (775 cm⁻¹), correspondientes al SnO₂ rutilo.¹²⁶ La presencia de otros óxidos de Sn en los espectros Raman quedó descartada. Sin embargo, se detectaron ligeras diferencias entre los espectros Raman de las muestras sin dopar y dopadas con Cr. En concreto, la intensidad relativa del modo E_g es mayor en las muestras dopadas, mientras que el modo B_{2g} muestra una intensidad relativa mayor en las muestras sin dopar. Los modos Raman activos en el SnO₂ están asociados fundamentalmente con el movimiento de vibración de los átomos de O. El modo E_g, que es ligeramente superior en las muestras dopadas, involucra el movimiento de átomos de O a lo largo del eje-c, mientras que los modos A_{1g} y B_{2g} están relacionados con movimientos de extensión y compresión, respectivamente, de los aniones de O respecto a los cationes de Sn a lo largo del eje-c.¹⁵⁸ En los espectros Raman, también aparecen otros picos relacionados con el SnO₂ con intensidades relativas inferiores, en 499, 545, 696 y 721 cm⁻¹. Los picos centrados en 499 y 696 cm⁻¹ están relacionados con los modos activos IR A_{2u} TO (transversal) y LO (longitudinal), respectivamente.^{126, 216, 241} Ambos picos se detectan tanto en las muestras sin dopar como en las dopadas. Cuando se reduce el tamaño y/o aumenta el desorden, algunos modos pueden convertirse en modos Raman débilmente activos, debido a la relajación de la regla de selección k=0.^{158, 161} Algunos autores asocian la presencia de estos picos con efectos de tamaño nanométrico,^{126, 216, 241-242} sin embargo, dado que se observó una banda ancha en torno a 700 cm⁻¹ en nuestros microtubos de gran tamaño de SnO₂:Cr, como se explicó en el capítulo tercero, descartamos esta posibilidad. Esta región en torno a 700 cm⁻¹ aparece más definida en la muestra dopada, en cuyo espectro se pueden distinguir dos picos bien diferenciados en esa zona. El pico a mayores energías, en 721 cm⁻¹, ha

sido atribuido por otros autores con efectos de desorden en la red. Concretamente, en el trabajo de L. Shi *et al.*²⁴³ atribuyen la presencia de un pico centrado en 722 cm⁻¹ a efectos de desorden en la red. En nuestro caso, este desorden en la red podría estar causado como consecuencia de la introducción de átomos de Cr en la matriz del SnO₂. Como se explicó en el capítulo tercero, Mathew *et al.*²⁴⁴ en su estudio de SnO₂ dopado con Fe, asocian la presencia de un modo muy débil en torno a 700 cm⁻¹ a la posible sustitución de iones Sn⁴⁺ por iones Fe³⁺, lo que introduciría cierto desorden en la red, como proponemos nosotros. Además, cabe resaltar que no se ha observado ningún desplazamiento de los modos vibracionales entre las muestras sin dopar y las muestras dopadas.

Con el objetivo de estudiar la estructura electrónica de las nanoestructuras, se realizaron medidas de XAS con una elevada sensibilidad superficial. Se estudiaron los bordes de absorción Sn M_{4,5}, O K y Cr L_{2,3}. Se comprobó que los espectros medidos en los bordes Sn M_{4,5} y O K correspondían al SnO₂,^{204, 217} descartando la presencia de otros óxidos de Sn o de impurezas, lo que concuerda con las anteriores medidas de XRD, TEM y Raman. En el espectro de absorción del borde Sn M_{4,5} se puede observar la presencia de un pico anterior al borde de absorción, centrado en torno a 486 eV, que junto con el pico en 494 eV, están asociados con estados superficiales causados por la coordinación incompleta de átomos de Sn debida a vacantes de oxígeno en el SnO₂.^{64, 158, 204, 245} La intensidad de estos picos generalmente aumenta en nanoestructuras, como las analizadas en este trabajo, debido a su elevada relación superficie volumen. En el espectro del borde O K, se observa que los picos situados entre 534 y 539 eV están mejor resueltos en las nanoestructuras dopadas con Cr. Sin embargo, no se han observado grandes diferencias en los bordes Sn M_{4,5} y O K entre las muestras sin dopar y dopadas con Cr, lo que puede deberse a la baja concentración de Cr presente en ellas, como se detectó con las medidas de EDS (~1% at.), y consecuentemente a los efectos débiles en entornos químicos del Sn y el O en la red rutilo. Por otra parte, se estudió también el borde L_{2,3} del Cr en las

nanoestructuras. El espectro de XAS adquirido en las nanoestructuras confirmó la presencia del Cr en ellas. Por otra parte, se observaron diferencias muy claras entre los espectros medidos en las nanoestructuras y en la muestra de referencia, una muestra en polvo de Cr_2O_3 , lo que indica que la incorporación del Cr en las nanoestructuras es diferente del Cr^{3+} presente en el Cr_2O_3 , que presenta estructura hexagonal compacta. De hecho, el espectro adquirido en las nanoestructuras es más similar al del CrO_2 , que presenta también estructura rutilo, reportado por varios autores,²⁴⁶⁻²⁴⁷ donde el cromo se incorpora como Cr^{4+} . De acuerdo con estos resultados, deberíamos considerar que el principal mecanismo de dopado se produce por la sustitución de iones Sn^{4+} por iones Cr^{4+} en la red del SnO_2 , aunque la presencia de iones Cr^{3+} no puede ser del todo descartada. De hecho, el estudio de la luminiscencia de las muestras dopadas demuestra la presencia de iones de Cr con estado de oxidación 3+.

Con el fin de estudiar los efectos del dopado en la respuesta luminiscente de las nanoestructuras crecidas se realizaron medidas de CL. En las muestras dopadas con Cr, además de las emisiones típicas del SnO_2 , cuyas intensidades relativas se ven modificadas notablemente en las muestras dopadas, aparecen dos emisiones nuevas, la primera centrada en 1.5 eV y la segunda en torno a 1.75 eV. En cuanto a las modificaciones en las emisiones típicas del SnO_2 puro, se observó que la intensidad relativa de la banda azul se vio drásticamente disminuida, mientras que las bandas naranja y verde aumentaron su intensidad. Este fenómeno puede estar asociado con un aumento de los defectos relacionados con vacantes de oxígeno en las muestras dopadas y/o una disminución de los defectos superficiales responsables de la banda azul como consecuencia del dopado. En los trabajos de J. Duan *et al.*²³³ y Huang *et al.*²³⁶ puede observarse que las nanocintas en zigzag de SnO_2 sin dopar presentan un espectro de PL dominado por la emisión azul centrada en torno a 2.58 eV, como ocurre en nuestras nanoestructuras sin dopar y puede verse en el espectro de CL de la Fig. 5.14 a. Es por tanto un efecto del dopado que esta emisión azul decaiga relegando el

protagonismo a las bandas asociadas a las vacantes de oxígeno. Por otra parte, la nueva emisión centrada en 1.5 eV, de la que ya se habló en el capítulo anterior, requiere un análisis más profundo. Como ya se explicó en ese capítulo, algunos autores han publicado también emisiones en el rango del IR cercano en muestras de SnO₂ dopado, como Arai *et al.*²⁰⁷ en sus estudios sobre SnO₂ dopado con Mn. Otros autores también han reportado una emisión IR, en torno a 1.6 eV, en nanohilos de SnO₂ sin dopar, sintetizados por un método hidrotermal,⁶⁴ atribuyendo la nueva emisión, en este caso, a la alta densidad de estados superficiales o de defectos. El origen de esta nueva emisión observada en nuestras muestras, podría atribuirse a defectos característicos del SnO₂, asociados a niveles profundos dentro del intervalo prohibido de energías, cuya concentración, en nuestro caso, podría estar favorecida por la presencia del Cr como dopante. Como ya se comentó en el capítulo cuarto, en el TiO₂, material óxido semiconductor que presenta también gap ancho y estructura rutilo, se observa una banda IR similar centrada en 1.5 eV, que comúnmente se asocia a la presencia de intersticiales de Ti³⁺ y a vacantes de oxígeno.⁷⁴ Quizás, un origen similar, debido a intersticiales de estaño y deficiencias de oxígeno podrían ser los responsables de la nueva banda centrada en 1.5 eV, observada en nuestras muestras dopadas con Cr. En efecto, la concentración de defectos de oxígeno puede ser alterada mediante el dopado con Cr, debido a la reducción parcial de iones Cr⁴⁺ a Cr³⁺, lo que haría necesario un balance de carga que podría conseguirse mediante la creación de vacantes de oxígeno. Si algún tipo de defectos, como pudieran ser intersticiales de Sn, introdujesen niveles dentro del gap, podrían modificar las transiciones radiativas originales potenciando unas y dificultando otras, lo que podría explicar el aumento de las bandas naranjas y verde y la disminución de la banda azul, es decir, la competición entre bandas.¹⁶⁸ Por otra parte, la presencia de iones Cr³⁺ en posiciones octaédricas, se asocia con estrechas e intensas emisiones en torno a 1.79 eV, conocidas como líneas-R, originadas por las transiciones intraiónicas entre los niveles ²E-⁴A₂,⁷⁶ como

también se explicó en el capítulo anterior. Por lo tanto, esta emisión detectada en las muestras dopadas, centrada en torno a 1.75 eV, está relacionada con la presencia de Cr^{3+} .⁷⁵ En este caso, esta emisión podría indicar que además de iones Cr^{4+} , una pequeña cantidad de iones Cr^{3+} podría también estar presente en las muestras dopadas. La descomposición térmica del Cr_2O_3 usado como precursor, debería contribuir con iones Cr^{3+} a la atmosfera sobresaturada. Sin embargo, El Cr_2O_3 presenta estructura hexagonal, mientras que el CrO_2 presenta estructura rutilo, como el SnO_2 , por lo que no se puede descartar un cambio en el estado de carga desde el Cr^{3+} al Cr^{4+} durante la incorporación, teniendo en cuenta que ambos radios iónicos son similares y menores (62 pm y 55pm, respectivamente) que el del Sn^{4+} (64 pm).¹⁵⁹ Esto implicaría que la semejanza existente entre la estructura cristalina de la matriz (SnO_2 con estructura rutilo) y el compuesto estable formado por el dopante más el anión de la matriz, podría ser la responsable de la incorporación del dopante, como ya han publicado algunos autores.¹⁶⁷

Cuando se utilizó SnO_2 como precursor, en lugar de Sn metálico, para el crecimiento de microtubos a 1400 °C, se observó la emisión centrada en 1.79 eV, como se explicó en el capítulo cuarto, más intensa que la observada en el caso de las nanoestructuras crecidas a partir de Sn metálico a 800 °C. Este hecho, unido al análisis llevado a cabo en el presente capítulo, nos hace pensar en que la incorporación de Cr en la red del SnO_2 principalmente ocurre en forma de iones Cr^{4+} cuando las muestras se crecen a baja temperatura, mientras que si los tratamientos se llevan a cabo a alta temperatura se incorporan de forma más favorable los iones Cr^{3+} , aunque no puede ser descartado en ninguno de los dos casos cierta concentración de los otros iones.

5.6. Conclusiones

En el presente capítulo se han estudiado el crecimiento y caracterización morfológica, estructural, composicional y óptica de nanoestructuras, principalmente nanohilos, de SnO_2 dopadas con Cr. El método de crecimiento utilizado ha sido el vapor-sólido, utilizando polvo de Sn metálico como precursor para el crecimiento de las nanoestructuras sin dopar, y una mezcla de Sn y Cr_2O_3 para las nanoestructuras dopadas con Cr.

Se han obtenido nanoestructuras con distintas morfologías: hilos rectos, curvos y en zigzag, nanoestructuras de tipo *boomerang*, nanocintas y algunas nanovarillas. El tratamiento más idóneo para el crecimiento de las nanoestructuras dopados con Cr es un tratamiento simple a 800 °C durante 5h con un flujo de 0.8 l/min. Entre las distintas morfologías obtenidas de las nanoestructuras destacan la presencia de estructuras en zigzag (nanohilos en el caso de las muestras sin dopar y nanohilos y nanocintas en las muestras dopadas), que se forman por la alternancia de direcciones energéticamente similares. En el caso de las muestras de SnO_2 sin dopar se obtuvieron nanohilos en zigzag con ángulos de 68° y 112°, los cuales involucraban la alternancia entre las direcciones [101] y [10-1], y [10-1] y [-10-1], respectivamente. En las muestras dopadas con Cr además de estos ángulos también se obtuvieron nanoestructuras con un ángulo de 135°, formado por la alternancia entre las direcciones [100] y [010]. Además, cabe destacar que el dopado con Cr introduce una serie de cambios con respecto a las muestras sin dopar, tales como la reducción de las estructuras en zigzag, el aumento en la longitud de los nanohilos y la aparición de estructuras más irregulares con superficies rugosas y crecimientos secundarios.

Las diferencias tan significativas en la temperatura de fusión existentes entre las especies precursoras dan como resultado pastillas muy ricas en Cr, que alcanzan concentraciones cercanas al 50% at. de Cr, y nanoestructuras con bajos dopados, del orden del 1% at., valor que se ha estimado como el límite de

solubilidad del Cr en la red del SnO₂ por el método vapor-sólido, en acuerdo con los resultados presentados en el capítulo 3. La cantidad de Cr incorporada en las microestructuras no varía en función de la concentración inicial de Cr₂O₃ en la mezcla precursora, por lo que el resto del estudio se realizó con las muestras con la concentración inicial de Cr₂O₃ intermedia, 5% en peso.

Del análisis de las propiedades ópticas de las nanoestructuras fabricadas en este capítulo mediante CL podemos concluir que el dopante provoca cambios significativos. Las emisiones típicas del SnO₂ sin dopar, previamente descritas en el capítulo 4, se ven modificadas al introducir el dopante, el cual provoca un aumento en las emisiones naranja (1.94 eV) y verde (2.25 eV), asociadas a vacantes de oxígeno, y una disminución de la banda azul (2.58 eV), asociada a defectos superficiales, así como la aparición de nuevas emisiones en torno a 1.5 eV y 1.75 eV. La primera de estas nuevas emisiones la asociamos a defectos intrínsecos de la red SnO₂, concretamente a intersticiales de Sn y vacantes de oxígeno, promovidos por el dopante, mientras que la emisión centrada en 1.75 eV la asociamos a las transiciones intraiónicas de iones Cr³⁺ en posiciones octaédricas, conocidas como líneas-R.

Por último, de las medidas de XRD, Raman y XAS se desprende que el proceso de dopado principalmente está gobernado por la sustitución de iones Sn⁴⁺ por iones Cr⁴⁺, si bien una cierta cantidad de iones de Cr se encuentran en el estado de ionización 3+, como mostraron las medidas de catodoluminiscencia.

6

Nano- y

microestructuras de Li_2SnO_3

En la actualidad, el Li es un elemento de gran interés para la comunidad científica debido a su amplio número de aplicaciones, especialmente en energía.²⁴⁸⁻²⁵² Por su parte, el SnO_2 también está siendo estudiado en este tipo de aplicaciones, generalmente en la fabricación de ánodos de baterías de tipo *ion-Li* (iones de Li),²⁵³⁻²⁵⁹ por lo que el SnO_2 dopado con Li y los materiales compuestos derivados de estos elementos, como la familia de compuestos ternarios $\text{Li}_x\text{Sn}_y\text{O}_z$, se han convertido en un objeto de estudio muy interesante para este tipo de aplicaciones.^{104, 106-107, 260-262} Concretamente, el Li_2SnO_3 destaca además de en la fabricación de ánodos, en aplicaciones como materiales cerámicos dieléctricos,¹¹² en materiales para la conducción de iones Li^+ y en materiales sólidos para reactores de fusión.²⁶³

En este capítulo sexto, se va a estudiar el crecimiento de nano y microestructuras de Li_2SnO_3 , y su posterior caracterización morfológica, estructural, composicional y óptica.

6.1. Crecimiento de nano y microestructuras de Li_2SnO_3

Las estructuras que se describen y estudian en este capítulo fueron fabricadas por el método vapor-sólido, por lo que, como se explicó en los capítulos previos, el primer paso consistió en la optimización del tratamiento térmico utilizado en dicha fabricación para la obtención del mayor número posible de estructuras. Dado que ya habíamos fabricado nanoestructuras de SnO_2 sin dopar y dopado por el método vapor-sólido, lo que hicimos fue partir de tratamientos térmicos similares, llevados a cabo en el mismo horno tubular CHESA, con la diferencia de los polvos precursores utilizados, que en este caso contienen Li. Concretamente, en este caso se mezclaron polvos de Sn metálico y polvos de Li_2CO_3 . Las muestras se fabricaron con un 10% en peso de Li_2CO_3 en la mezcla precursora.

Con el fin de encontrar el tratamiento térmico más adecuado, realizamos distintas pruebas modificando las variables temperatura, duración y flujo de los tratamientos:

- *Influencia de la temperatura*

Se realizaron tres tratamientos térmicos diferentes llevados a cabo a 700, 800 y 900 °C durante 5h y en presencia de un flujo de Ar de 0.8 l/min. En la Fig. 6.1. se muestran los resultados obtenidos para cada uno de ellos.

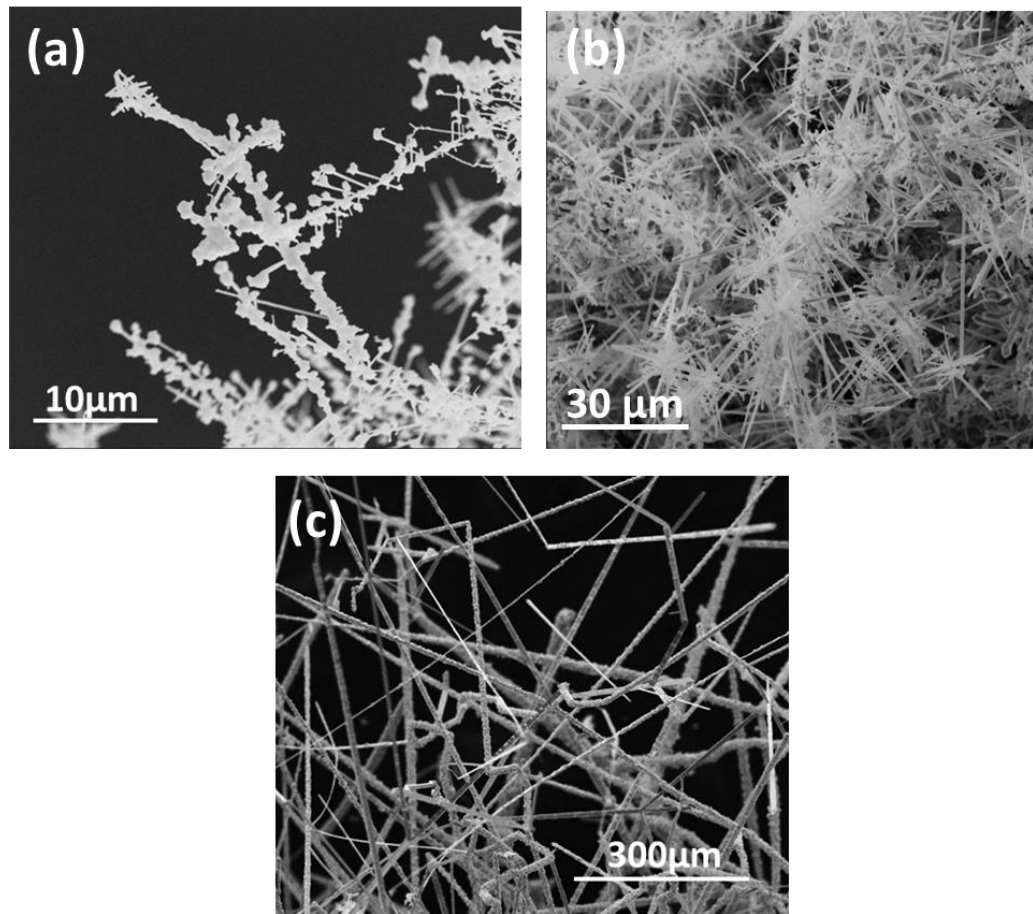


Figura 6.1. Imágenes de SEM de las muestras crecidas a a) 700 °C, b) 800 °C y c) 900 °C durante 5h en presencia de un flujo de 0.8 l/min.

En la muestra NE-Li10-700-5h, mostrada en la Fig. 6.1a, la concentración de estructuras obtenidas fue muy baja. Sin embargo, en las muestras NE-Li10-800-5h y NE-Li10-900-5h, mostradas en las figuras 6.1b y 6.1c, respectivamente, la concentración de estructuras obtenidas fue muy alta, si bien el tamaño de las estructuras aumenta al emplear mayores temperaturas. En la muestra NE-Li10-800-5h se alcanzan tamaños del orden de cientos de nm, mientras que en la muestra NE-Li10-900-5h, las estructuras obtenidas presentaban tamaños mucho mayores, del orden de cientos de μm. Estas muestras serán analizadas con más profundidad en el apartado siguiente (6.2).

- *Influencia de la duración del tratamiento*

Con el fin de estudiar la duración del tratamiento como variable, se realizaron otros dos tratamientos térmicos a 800 °C en presencia de un flujo de 0.8 l/min pero con duraciones de 2 y 10h. En el caso del tratamiento llevado a cabo en 2h no se obtuvieron estructuras, como puede observarse en la Fig. 6.2, si bien en algunas regiones se pueden observar estados iniciales de crecimiento, mientras que en el caso de la muestra crecida a 800 °C durante 10h se observó la aparición de estructuras de tamaño micrométrico pero no un aumento en la concentración de las mismas.

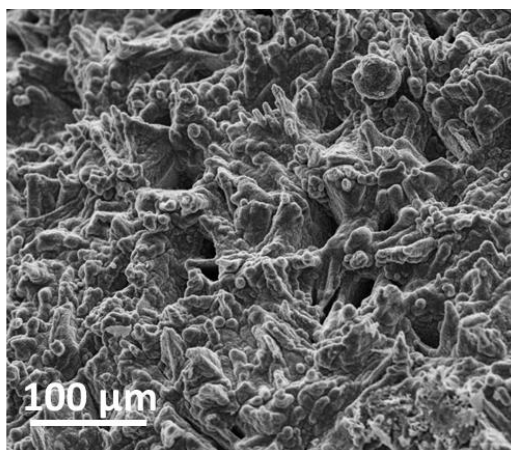


Figura 6.2. Imágenes de SEM adquirida en la superficie de la muestra NE-Li10-800-2h.

- *Influencia del flujo*

El flujo también se modificó dejando fijas las variables temperatura y tiempo, 800 °C y 5h, y tanto en el caso de aumentar el flujo hasta los 1.5 l/min, como en el caso de disminuirlo hasta 0.4 l/min, la concentración de estructuras obtenidas fue extremadamente baja, encontrando tan solo algunas de ellas en puntos aislados de los bordes de las pastillas.

6.2. Caracterización estructural, composicional y morfológica de nano y microestructuras de Li_2SnO_3

Con el fin de obtener información sobre la estructura cristalina y las fases que formaban las estructuras fabricadas, la pastilla obtenida tras el tratamiento térmico llevado a cabo a 800 °C durante 5h y un flujo de Ar de 0.8 l/min, fue analizada mediante XRD. En este caso las estructuras no fueron separadas de las pastillas pues al tener tamaños tan reducidos el proceso se complica pudiendo quebrar las muestras, ya que estas presentan una alta porosidad. En la Fig. 6.3 se muestra el patrón de XRD obtenido en esta muestra.

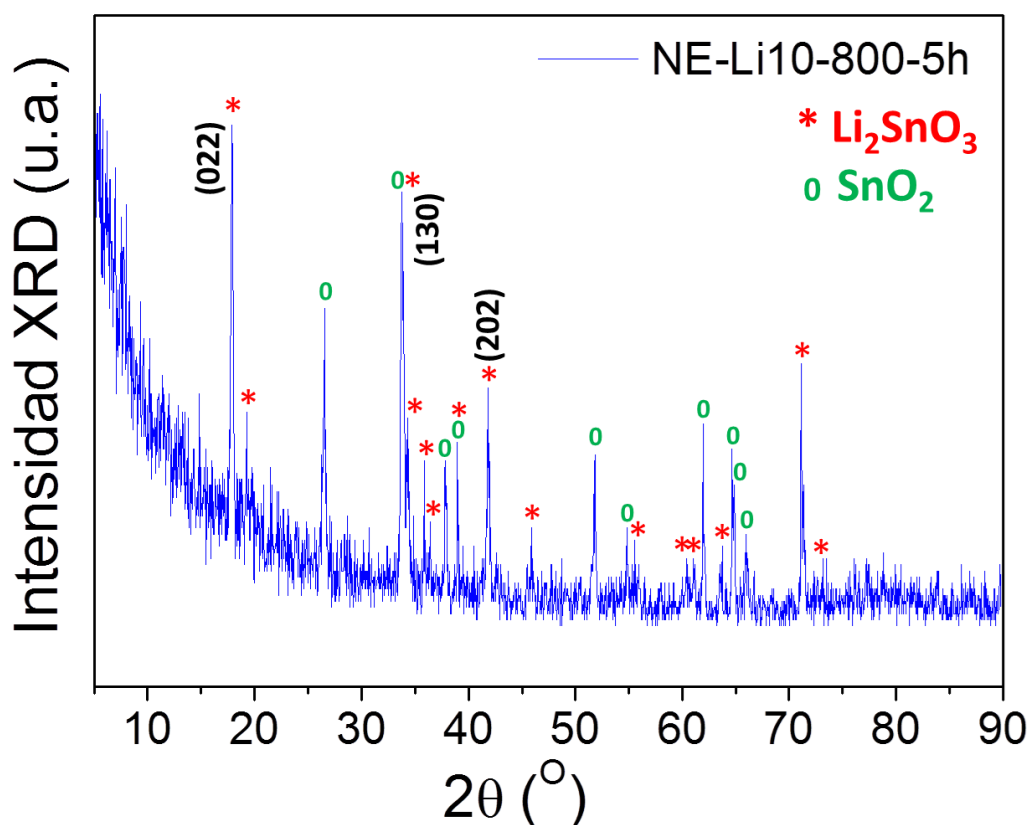


Figura 6.3. Patrón de XRD adquirido en incidencia normal en la muestra NE-Li10-800-5h.

Como se puede observar en la Fig. 6.3, donde se muestra el patrón de XRD adquirido en incidencia normal sobre la superficie de la muestra NE-Li10-

800-5h, existen dos compuestos presentes: por un lado se observan los picos característicos del SnO_2 con estructura tetragonal rutilo, mientras que por otro se observan los picos característicos del compuesto ternario Li_2SnO_3 con estructura monoclinica. No aparecen restos de los precursores (Sn metálico y Li_2CO_3) ni se detecta la presencia de otros compuestos ternarios de Sn , O y Li . Por otro lado, no puede descartarse la presencia de estructuras de SnO_2 dopado con Li , $\text{SnO}_2\text{:Li}$, ya que aunque no se han observado desplazamientos en los picos característicos del SnO_2 , el Li podría no introducir modificaciones notables en la red cristalina de la matriz.

Con el fin de estudiar la morfología de las nano y microestructuras obtenidas se realizaron medidas de SEM en un equipo Leica 440 Stereoscan y en un FEI Inspect S. Las condiciones de medida fueron de 15 kV y 500 pA. A continuación en la Fig. 6.4. se muestran algunas imágenes de SEM adquiridas sobre las nano y microestructuras crecidas en la muestra NE-Li10-800-5h sobre la superficie de la pastilla. La densidad de estructuras obtenidas en este caso fue muy alta, como se observa en la Fig.6.4a. Además, en esta misma imagen puede observarse como coexisten varios tipos de nano- y microestructuras diferentes que serán descritas a continuación, y a las que denominaremos nanoestructuras de tipo cinta, ramificadas de tipo 1, que se asemejan a un “árbol” y ramificadas de tipo 2, las cuales se asemejan a un tipo “cepillo”. En la Fig. 6.4b se muestra una nanocinta con forma de “espada” que presenta un grosor de unos pocos nm, una anchura máxima de unos 4 μm , y una longitud de varias decenas de μm . En esta muestra son muy frecuentes este tipo de nanocintas con forma de espada.

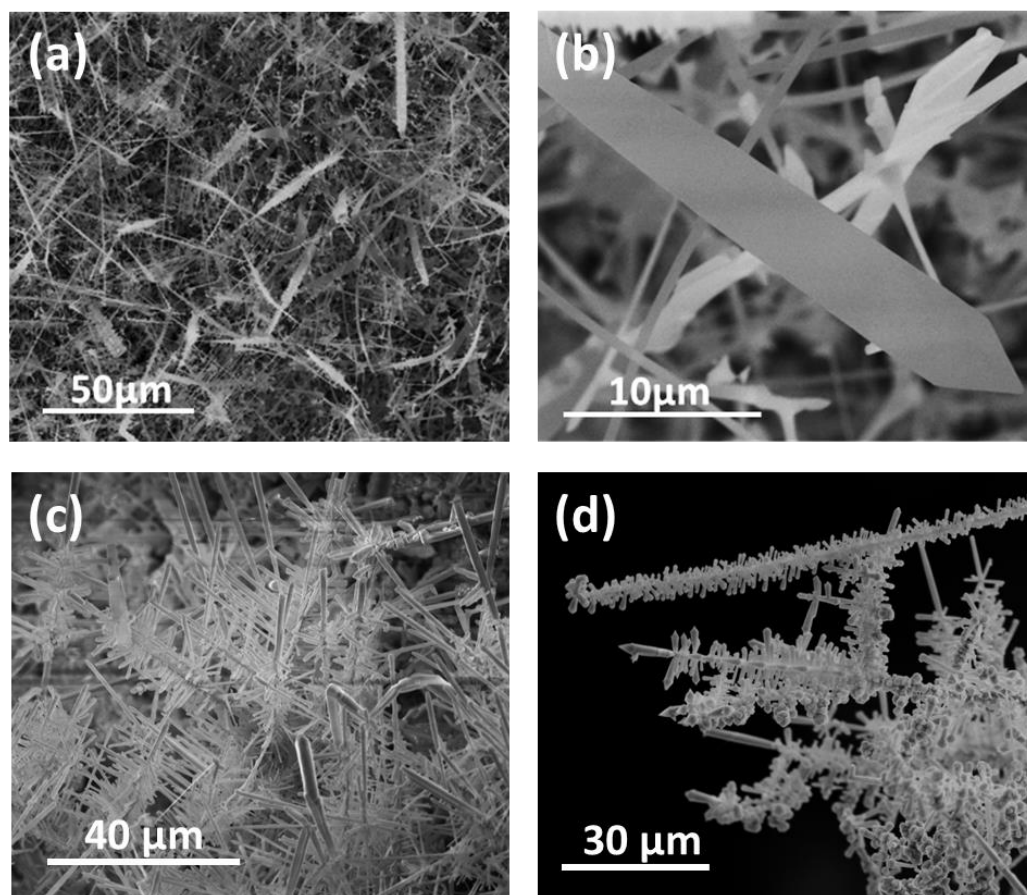


Figura 6.4. Imágenes de SEM de a) aspecto de la superficie de la muestra NE-Li10-800-5h recubierta de nanoestructuras, b) nanocinta en forma de espada, y estructuras ramificadas c) de tipo 1 y d) de tipo 2.

Por su parte, en la Fig. 6.4c se muestra una región con una alta densidad de estructuras de las que hemos denominado de tipo 1 o árbol. Estas estructuras están formadas por una rama central, generalmente más gruesa, y el crecimiento secundario de unas ramas laterales muy desarrolladas, más finas, a partir de la rama central. Las ramas centrales de este tipo de estructuras suelen presentar un grosor de pocos μm y longitudes de varias decenas de μm . Por su parte, las ramas laterales suelen presentar grosores de cientos de nm y longitudes de varias decenas de μm . Por último, en la Fig. 6.4d se muestran algunas estructuras ramificadas de tipo 2, formadas por una rama central de varios μm de grosor, y

una serie de crecimientos laterales menos desarrolladas, de estructuras con grosores entre cientos de nm y pocos μm .

A continuación vamos a describir de forma más detallada y por separado los diferentes tipos de estructuras a los que se ha hecho referencia. En la Fig. 6.5 se muestran unas imágenes de nanoestructuras de tipo bidimensional.

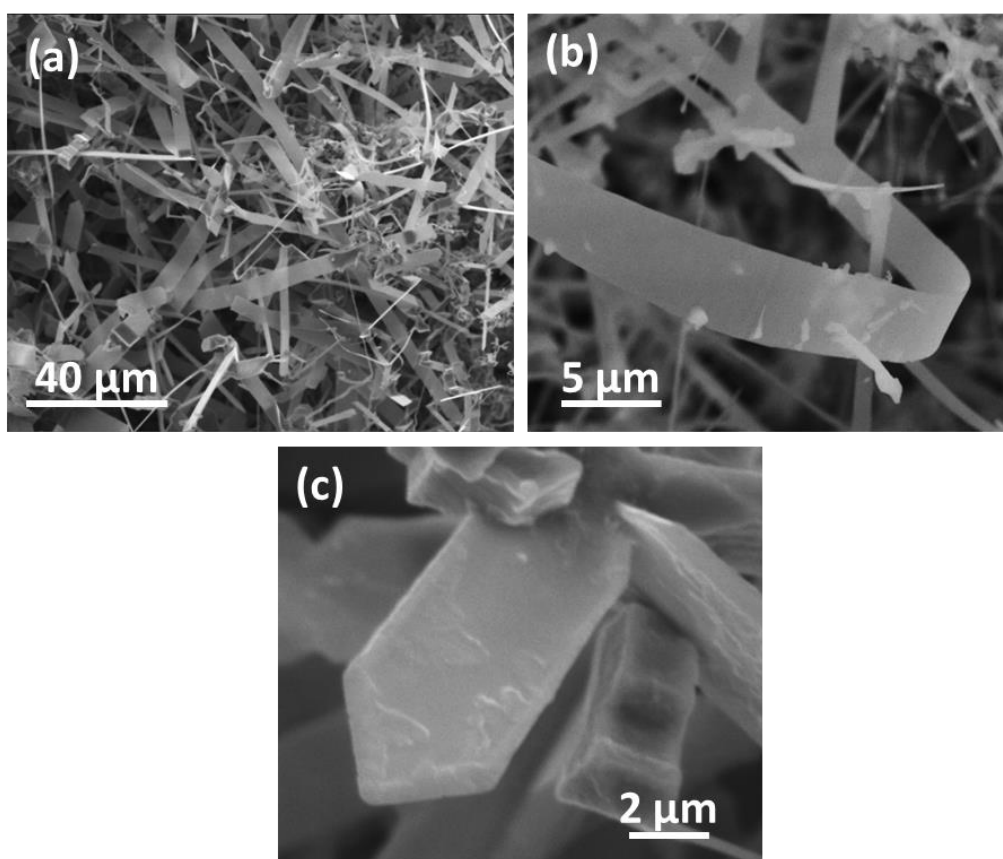


Figura 6.5. Imágenes de SEM de nanocintas crecidas en la muestra NE-Li10-800-5h.

En la Fig. 6.5a se puede observar una zona de la muestra NE-Li10-800-5h en la que aparece una elevada concentración de nanocintas. Este tipo de estructuras presentan grosor de decenas de nm, anchura de unos pocos μm y longitudes de varias decenas de μm . En la Fig. 6.5b, por su parte, se aparece una nanocinta curva, fenómeno muy común entre las nanoestructuras de este tipo. Puede observarse también como la nanocinta convive con otras estructuras de

menor tamaño de tipo nanohilo, que presentan grosores de pocos nm y longitudes de varias μm . En la Fig. 6.5c se muestra una estructura con carácter bidimensional en forma de espada de longitud reducida, $\sim 7 \mu\text{m}$, y grosor y anchura muy similares a la mostrada en la Fig. 6.4b. En la Fig. 6.6 se muestran dos imágenes de SEM de estructuras de tipo 1 (árbol).

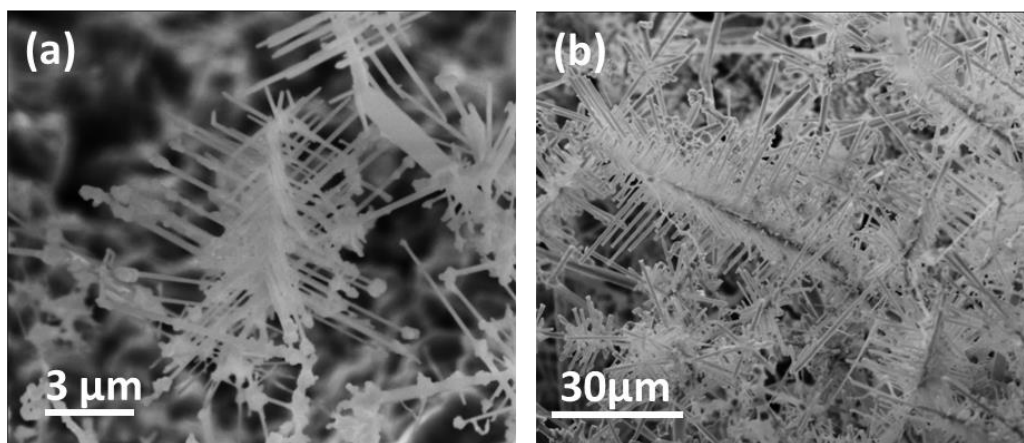


Figura 6.6. Imágenes de SEM de nanoestructuras de tipo 1 crecidas en la muestra NE-Li10-800-5h.

Se ha observado una gran concentración de estructuras de tipo árbol, estructuras tipo 1, en la muestra NE-Li10-800-5h, si bien se han detectado desde estructuras sencillas de menor tamaño, que apuntan a encontrarse en estadios iniciales del crecimiento hasta estructuras muy complejas de mayor tamaño. En la Fig. 6.6a se puede observar una estructura de este tipo con ramas laterales que crecen en varias direcciones diferentes, predominantemente formando 60° respecto al eje central de la estructura. Puede observarse, además, que en los extremos de algunas de las ramas laterales aparecen cristales más gruesos que podrían comportarse como puntos de nucleación para el crecimiento de más ramas. En la Fig. 6.6b, por su parte, observamos la presencia de estructuras ramificadas más complejas, si bien presentan la misma morfología representativa de este tipo de estructuras. Las estructuras observadas en esta última imagen presentan tamaños mayores, llegando a alcanzar longitudes de cientos de μm en

la rama central y de varias decenas de μm en las ramas laterales. Los espesores de las ramas son de cientos de nm.

En la Fig. 6.7 se muestran tres imágenes de SEM de algunas estructuras ramificadas más complejas de tipo 2.

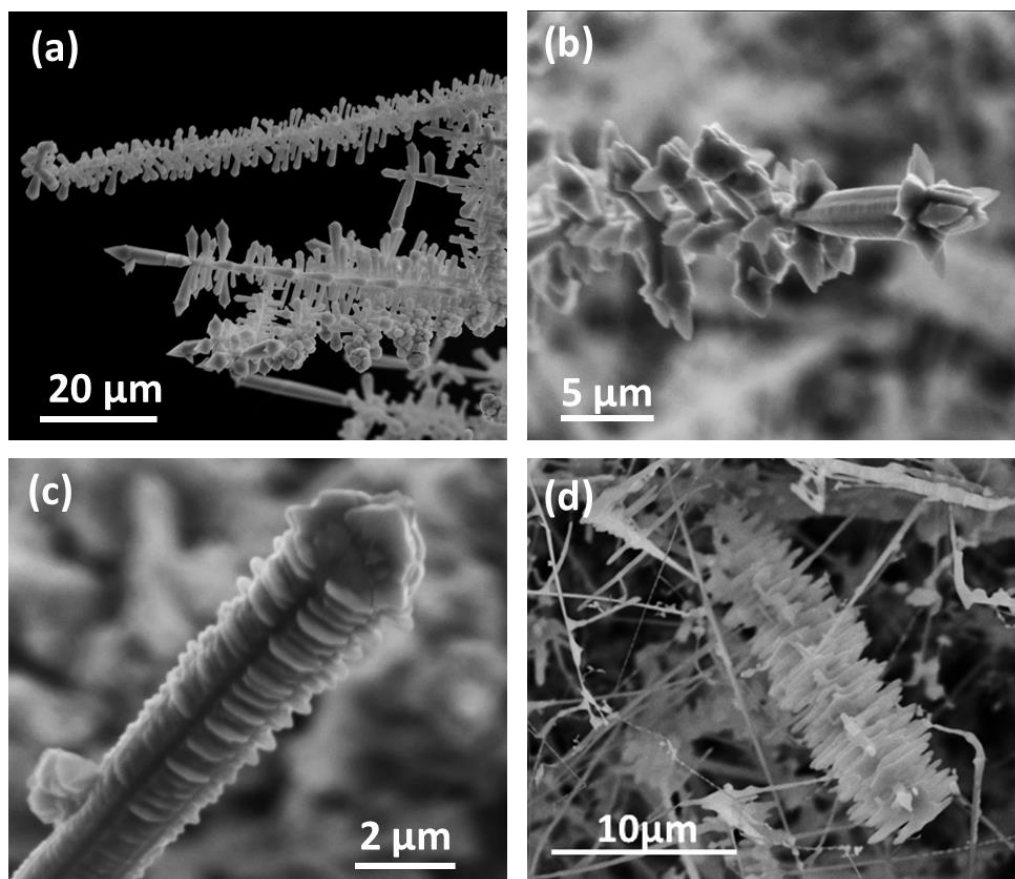


Figura 6.7. Imágenes de SEM de micro- y nanoestructuras ramificadas crecidas en la muestra NE-Li10-800-5h.

En la Fig. 6.7a aparece un detalle de la muestra NE-Li10-800-5h en la que pueden observarse microestructuras ramificadas de mayor tamaño. Concretamente pueden observarse estructuras de tipo 2, caracterizadas por una rama central de la que salen estructuras laterales menos desarrolladas que en las de tipo 1, pero más gruesas. En la Fig. 6.7b puede observarse un detalle de la

parte superior de una estructura de tipo 2 con crecimientos ramificados más complejos. Vemos además como tanto la rama central como las ramas laterales son más gruesas que en las de tipo árbol, tipo 1, presentando grosores en las ramas de varios μm . En la Fig. 6.7c, por su parte, aparece una microestructura en la que puede observarse su rama central, y como de ella parten crecimientos secundarios de carácter bidimensional, lo que podría corresponderse al estadio inicial de una estructura de tipo 2. El grosor de la rama central de esta estructura es de en torno a 3 μm , mientras que los espesores de las estructuras bidimensionales secundarias son del orden de cientos de nm. En la Fig. 6.7d se muestra otro tipo de estructura ramificada, observadas en menor concentración, formadas por una rama central que presenta un grosor de entre cientos de nm y varios μm , y una serie de crecimientos secundarios con un marcado carácter bidimensional. Se trata de una serie de placas ensartadas por una varilla central.

Una vez analizada en profundidad la muestra NE-Li10-800-5h, y con el fin de estudiar la influencia de la temperatura en la morfología de las muestras crecidas, también fueron estudiadas mediante SEM las muestras NE-Li10-700-5h y NE-Li10-900-5h. En la Fig. 6.8 se muestran algunas imágenes de SEM adquiridas en la muestra NE-Li10-700-5h. La cantidad de estructuras obtenidas con este tratamiento llevado a cabo a 700 °C durante 5h fue baja. Como puede observarse, son estructuras complejas, formadas por crecimientos ramificados, que presentan grosores de entre decenas y cientos de nm de grosor y decenas de μm de longitud. Además, al comparar con la muestra NE-Li10-800-5h observamos que estas nanoestructuras se encuentran en su mayoría en etapas preliminares del crecimiento. Concretamente, si nos fijamos en la Fig. 6.8a puede verse como de la rama central van saliendo protuberancias que más tarde podrían dar lugar a las estructuras ramificadas, como las que se observan en la Fig. 6.8c. En la Fig. 6.8b, en la que se muestran estructuras ramificadas de tamaño reducido, se puede observar como algunos cristales actúan como puntos de nucleación a partir de los cuales se forman las ramas laterales. En la Fig. 6.8c. se

muestras algunas de las pocas nanoestructuras ramificadas en etapas más avanzadas del crecimiento observadas en esta muestra, donde puede verse un mayor desarrollo longitudinal de las ramas laterales así como nuevos crecimientos que salen de ellas, si bien en los extremos de las ramas laterales sigue observándose la presencia de pequeños cristales.

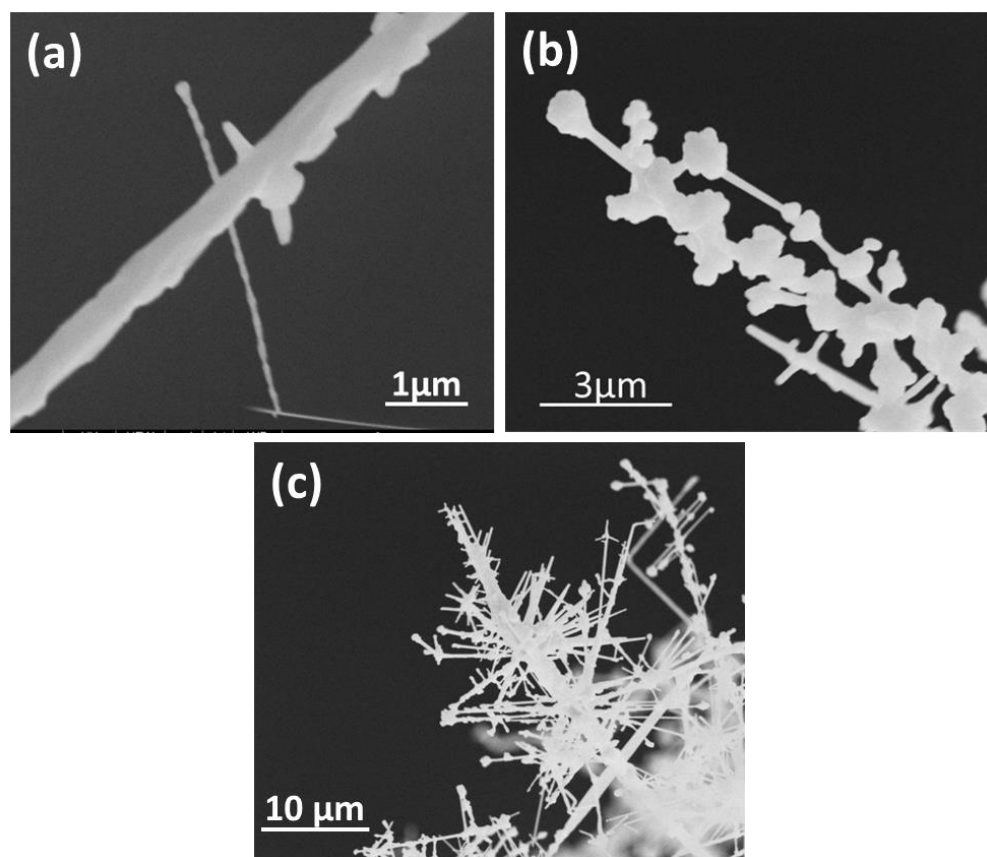


Figura 6.8. Imágenes de SEM de a) una nanovarilla en la que se observa crecimientos secundarios, b) nanoestructura ramificada y c) estructuras ramificadas más complejas crecidas en la muestra NE-Li10-700-5h.

En la Fig. 6.9 se muestran algunas imágenes de SEM de las microestructuras obtenidas en la muestra NE-Li10-900-5h. Mediante este tratamiento térmico se obtuvo, de nuevo, una alta densidad de estructuras crecidas, aunque como puede verse en las imágenes de la Fig. 6.9., los tamaños

que éstas presentaban ya eran de decenas de μm de grosor y longitudes que alcanzaban varios mm.

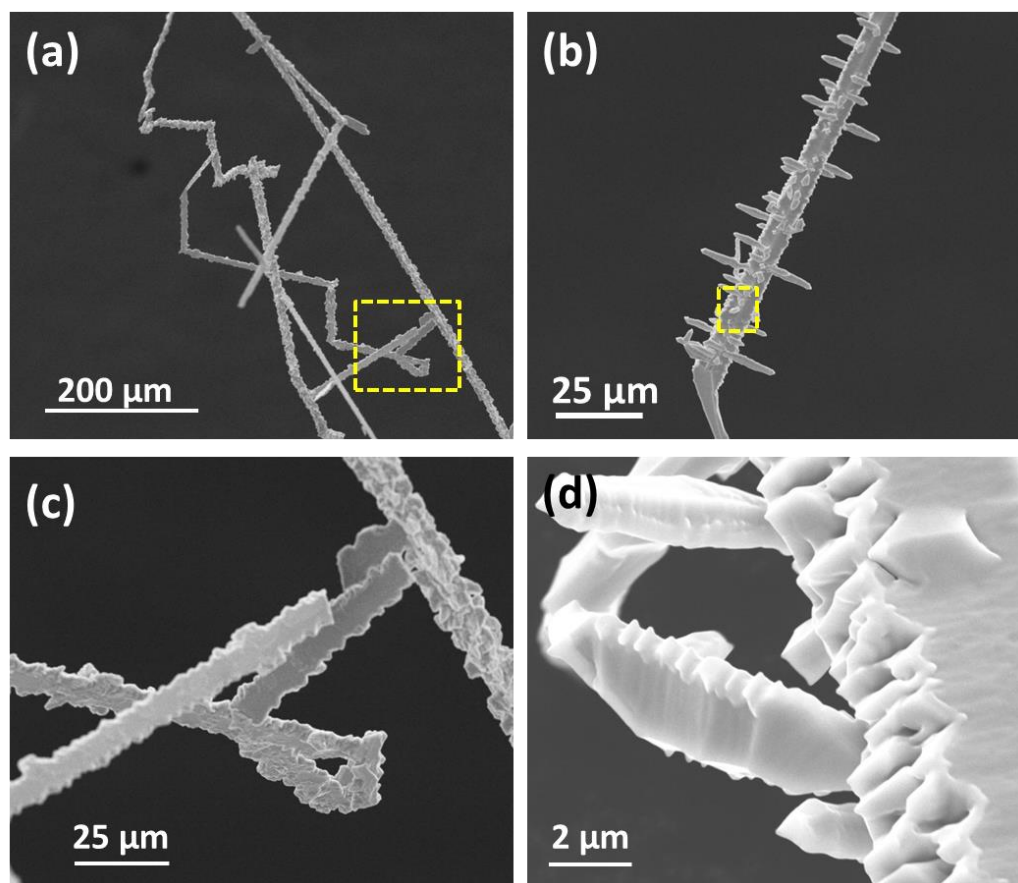


Figura 6.9. Imágenes de SEM de a) microestructuras alargadas, b) microestructura aserrada, c) detalle ampliado de la zona recuadrada en a) y d) detalle del borde dentado recuadrado en b), todas ellas crecidas en la muestra NE-Li10-900-5h.

En la Fig. 6.9a se muestran numerosas estructuras alargadas de elevado tamaño. En la Fig. 6.9b, por su parte, se muestra una microestructura con aspecto aserrado, caracterizadas por bordes dentados, formada por una rama aserrada de la que salen crecimientos secundarios en direcciones perpendiculares con una superficie dentada también. Las figura 6.9c y 6.9d corresponden a las regiones recuadradas en las figuras 6.9a y 6.9b, respectivamente. En la Fig. 6.9c se puede observar el crecimiento de cristales en la superficie de las microestructuras

alargadas. Por su parte, en la Fig. 6.9d se muestra de forma detallada los bordes dentados tanto de la rama central como de los crecimientos secundarios que salen de ella en la microestructura de la Fig. 6.9b.

Además, lo que en algunos casos pueden ser cristales más o menos facetados que crecen en la superficie de las estructuras alargadas, pueden llegar a ser estructuras secundarias mucho más complejas como las que se observan en las Fig. 6.10.

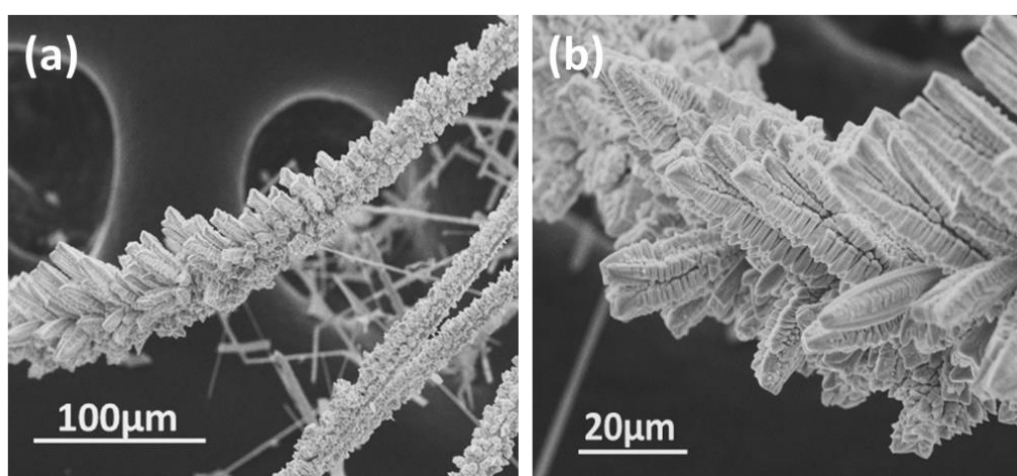


Figura 6.10. Imágenes de SEM de a) microestructuras más complejas y b) detalle de estas estructuras, crecidas en la muestra NE-Li10-900-5h.

La Fig. 6.10a corresponde a una microestructura de gran tamaño, formada por eje central del que salen multitud de crecimientos secundarios complejos. También pueden observarse en ella la presencia de otras estructuras con crecimientos secundarios en superficie menos desarrollados. La Fig. 6.10b, por su parte, es una imagen ampliada de una de las zonas de la estructura principal de la Fig. 6.10a. Si nos fijamos con detalle, cada una de las estructuras secundarias que van creciendo pueden recordarnos a “colas de serpientes de cascabel” o a “mazorcas de maíz”. Estas estructuras secundarias están formadas por el apilamiento de cristales que crecen a lo largo de un eje central.

6.2.1. Espectroscopía Raman

Con el fin de intentar entender mejor los mecanismos de crecimiento y los compuestos que forman las nano y microestructuras fabricadas decidimos llevar a cabo medidas de espectroscopía Raman con resolución micrométrica, para poder analizar así los modos vibracionales de las estructuras por separado. En este estudio las estructuras no fueron separadas de la superficie de las pastillas, excepto en el caso de la muestra NE-Li10-900-5h cuyas estructuras eran de gran tamaño, por precaución para no quebrar las muestras. La resolución de la técnica nos permite identificar regiones con diferentes estructuras. En este estudio se analizaron las muestras NE-Li10-700-5h, NE-Li10-800-5h y NE-Li10-900-5h. En la Fig. 6.11 se muestra el espectro Raman adquirido sobre las estructuras crecidas en la muestra NE-Li10-700-5h.

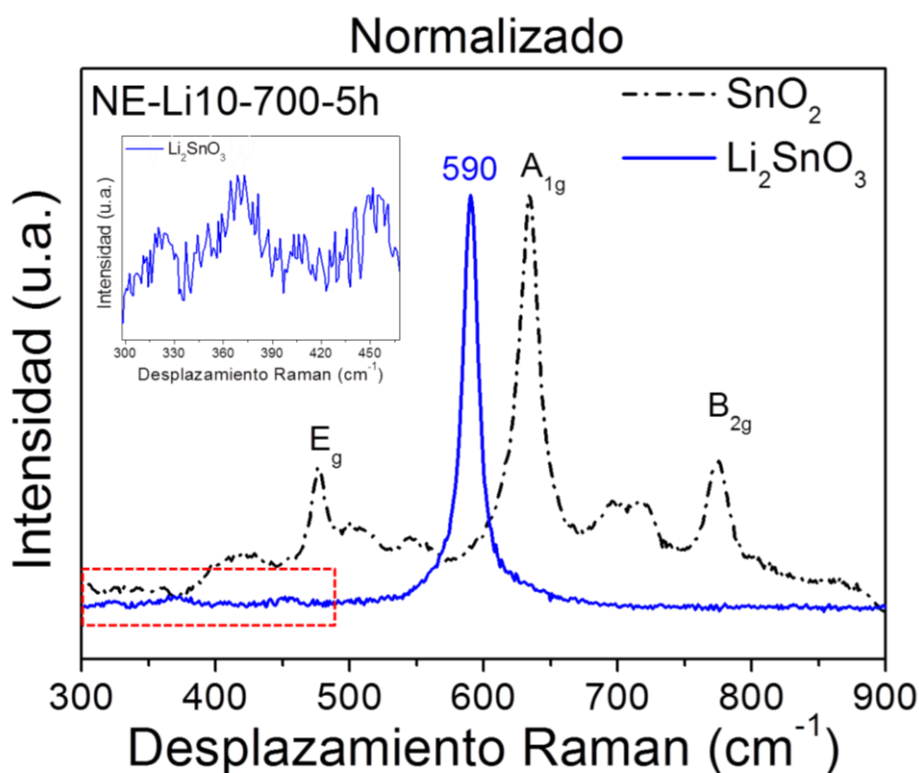


Figura 6.11. Espectro Raman tomado sobre las nanoestructuras de la muestra NE-Li10-700-5h junto con un espectro de estructuras de SnO_2 tomado como referencia.

En la Fig. 6.11 se muestra el espectro Raman adquirido sobre algunas nanoestructuras de la muestra NE-Li10-700-5h, que aparece en azul, junto con un espectro tomado en nanohilos de SnO_2 , que aparece en línea negra discontinua, a modo de referencia. Estas medidas fueron tomadas en un microscopio confocal Horiba Jobin Yvon LabRam HR800 con un láser de He-Cd UV de 325 nm. Como ya se ha explicado en los capítulos anteriores de este trabajo de tesis doctoral, los principales modos vibracionales activos del SnO_2 son el E_g (474 cm^{-1}), el A_{1g} (633 cm^{-1}) y el B_{2g} (778 cm^{-1}), que podemos identificar en el espectro en trazo discontinuo de la Fig. 6.11. Sin embargo, cuando tomamos el espectro Raman sobre algunas nanoestructuras de la muestra NE-Li10-700-5h, lo que obtuvimos fue un espectro dominado por un pico muy intenso en 590 cm^{-1} , y algunos picos de baja intensidad muy débiles entre $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, que aparecen ampliados en detalle insertado en la figura correspondiente a la zona recuadrada en color rojo. Estos picos presentes en el espectro Raman de las estructuras presentes en la muestra NE-Li10-700-5h corresponden a los modos vibracionales del Li_2SnO_3 .¹¹² De esta manera confirmamos que el compuesto que forma estas nanoestructuras ramificadas es Li_2SnO_3 y no $\text{SnO}_2\text{:Li}$, aunque no puede descartarse totalmente la presencia de este último en algunas zonas de la muestra.

De forma análoga, se analizaron los modos vibracionales de las nano y microestructuras crecidas en la muestra NE-Li10-800-5h, y aparecen representados en la Fig. 6.12. Concretamente, en la Fig. 6.12a. se muestra el espectro Raman adquirido sobre algunas nanoestructuras de la muestra NE-Li10-800-5h junto con el del SnO_2 que usamos como referencia. De nuevo vemos que el espectro adquirido sobre las estructuras corresponde al del Li_2SnO_3 , dominado por el pico en 590 cm^{-1} , aunque en este caso aparece mejor definido, ya que la intensidad del espectro era mayor. Además, la zona a menores energías de la que hablamos previamente en este caso aparece mucho mejor definida y la mostramos ampliada en la Fig. 6.12b. En esta región del espectro aparecen tres picos en 319,

368 y 450 cm^{-1} , correspondientes también a los modos vibracionales de la estructura monoclinica del Li_2SnO_3 .

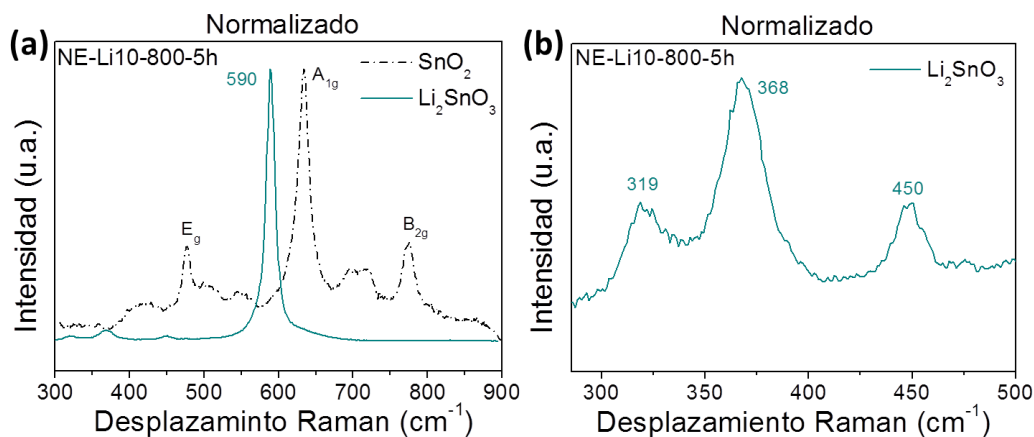


Figura 6.12. (a) Espectro Raman tomado sobre las nanoestructuras de la muestra NE-Li10-800-5h. (b) Zona ampliada de la región a menores energías.

Por lo tanto, se ha confirmado que el material que forma las estructuras obtenidas en la muestra NE-Li10-800-5h también es el Li_2SnO_3 , y no se ha detectado la presencia de SnO_2 en los espectros, lo que confirma que el detectado mediante XRD en esa muestra (Figura 6.3) provenía de la superficie de la pastilla. Veamos ahora qué ocurre en el caso de las estructuras crecidas en la muestra NE-Li10-900-5h. En la Fig. 6.13 se muestran los espectros Raman medidos en la microestructura de la Fig. 6.10, concretamente sobre una de las estructuras en forma de cola de serpiente, adquiridos con dos láseres diferentes, junto con el espectro Raman del SnO_2 usado como referencia. Los láseres que se han utilizado para las medidas de los espectros Raman han sido el UV de He-Cd con una $\lambda=325\text{ nm}$, que se ha usado en las medidas previas, y un láser rojo He-Ne de $\lambda=633\text{ nm}$. Se utilizaron dos láseres con longitudes de onda diferentes y por tanto, con distancias de penetración distintas, con el fin de obtener información en profundidad de las estructuras obtenidas. Como es bien sabido, la distancia de penetración es directamente proporcional a la λ de la radiación incidente, por lo que el láser rojo penetra en la microestructura más que el UV, recogiendo, por

tanto, información adicional de capas más profundas de la misma. Concretamente, la distancia de penetración del láser rojo es del orden de varias μm , mientras que el UV penetra unos cientos de nm.

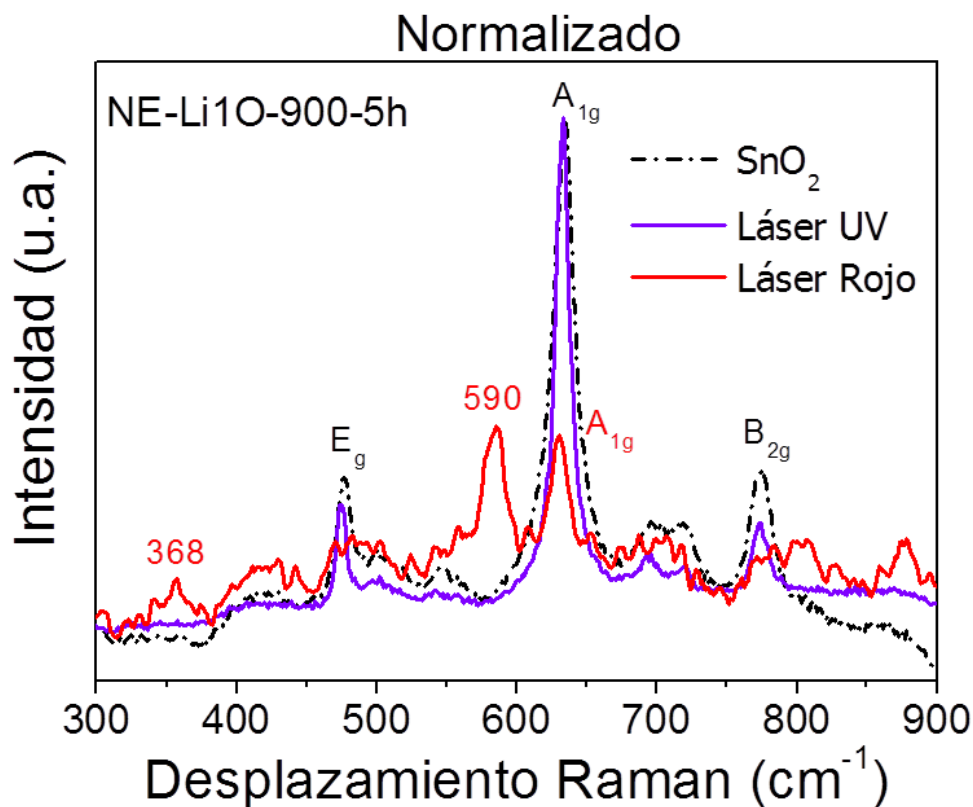


Figura 6.13. Espectro Raman tomado sobre una microestructura de la muestra NE-Li1O-900-5h.

Si nos fijamos ahora en el espectro medido con el láser UV, que aparece representado en morado, vemos que obtenemos el espectro correspondiente al SnO_2 . Sin embargo, si nos fijamos en el espectro Raman medido con el láser rojo, que aparece presentado en ese mismo color, vemos que obtenemos una mezcla de los espectros Raman característicos del Li_2SnO_3 y del SnO_2 . Nótese sobre todo la coexistencia en el espectro de los modos vibracionales dominantes del Li_2SnO_3 y del SnO_2 en 590 y 633 cm^{-1} , respectivamente. Este hecho nos hace pensar que las estructuras crecidas mediante el tratamiento llevado a cabo a 900 $^{\circ}\text{C}$ son de tipo *core-shell*, donde la parte más interna es de Li_2SnO_3 , por eso sólo la detectamos

con el láser rojo que tiene una mayor profundidad de penetración, y la parte externa es de SnO_2 o SnO_2 dopado con Li.

6.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Una vez optimizada la ventana de crecimiento de las nano y microestructuras, estudiada su morfología y caracterizados sus modos vibracionales con el fin de comprender mejor su naturaleza, se llevaron a cabo medidas de TEM. Estas medidas se realizaron en colaboración con el Dr. Javier Bartolomé en el Paul Drude Institut en Berlín, Alemania. Para acometer las medidas de TEM el primer paso fue dispersar las nanoestructuras en una disolución de isopropanol y depositarlas en una rejilla de TEM, que en este caso era de Cu. Estas medidas se llevaron a cabo en un equipo JEOL JEM 3010 operando a 300 kV. Estas medidas se han realizado en estructuras de la muestra NE-Li10-800-5h, por ser las más representativas y mostrar un tamaño apropiado para su estudio mediante TEM.

En la Fig. 6.14 se muestran los resultados adquiridos mediante TEM en una nanoestructura ramificada de tipo árbol de la muestra NE-Li10-800-5h. En la Fig. 6.14a se muestra la imagen de TEM de una estructura de tipo árbol sobre la rejilla de Cu que actúa como portamuestras. En esa misma imagen aparece esquematizada la disposición exacta de esta estructura ya que al encontrarse parcialmente sobre la rejilla, ésta impide la total visualización de la estructura. Se trata de una estructura que presenta longitudes de decenas de μm , tanto en la rama central como en las laterales, y grosores de cientos de nm en las ramas laterales y de en torno a 1 μm en la rama central. En las imágenes de TEM puede observarse que las ramas laterales, así como la central poseen un marcado carácter bidimensional. Estas estructuras crecen de forma perpendicular a las familias de planos $\{130\}$ y $\{200\}$. En la Fig. 6.14b se muestra una imagen TEM de una de las estructuras laterales, marcada con un recuadro verde en la imagen 6.14 a, con su correspondiente patrón SAED adquirido según el eje de zona

[001]. En la Fig. 6.14c, por su parte, se muestra otra rama lateral, correspondiente a la recuadrada en azul en la imagen 6.14a, con su correspondiente patrón SAED mostrado en la Fig. 6.14d. En todos los casos las ramas laterales tienen la misma estructura cristalina que la rama central, asignándose siempre a la estructura monoclinica del Li_2SnO_3 . En las medidas de TEM se ha observado que normalmente las ramas laterales forman un ángulo de 60° con respecto a la rama central, como se puede ver en la Fig. 6.14a. Algunas de las ramas laterales muestran a su vez otras sub-ramas que también crecen formando también 60° con la rama de la que crecen.

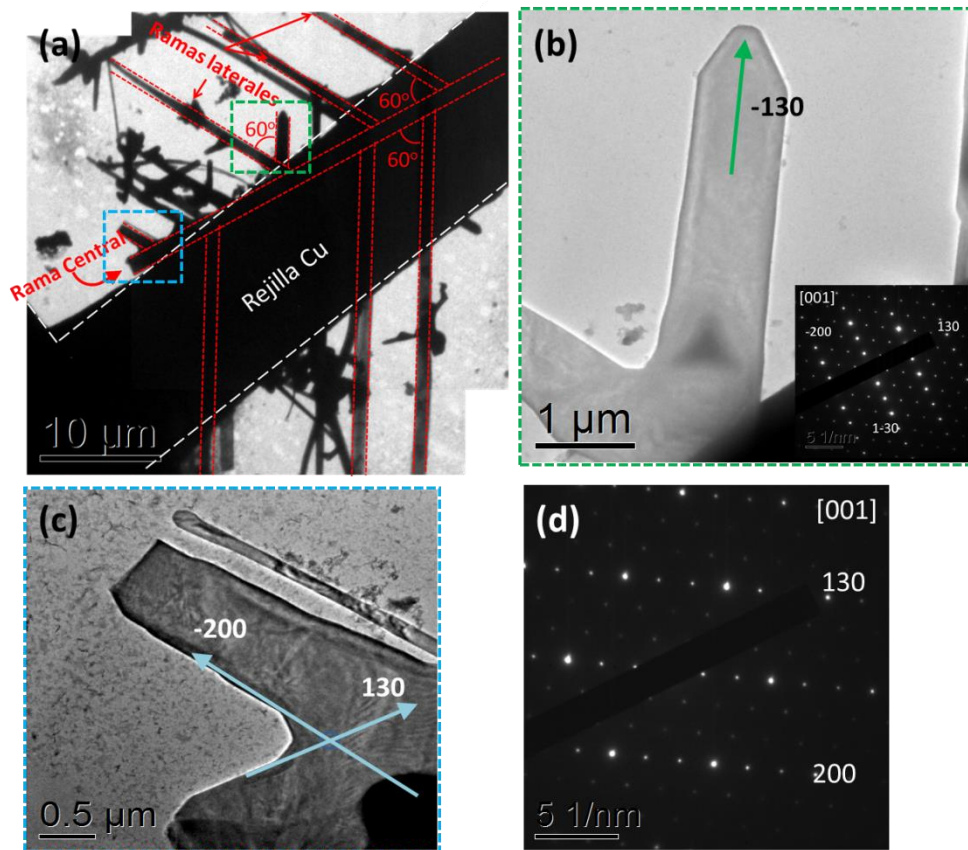


Figura 6.14. Imágenes de TEM adquiridas en una nanoestructura ramificada de la muestra NE-Li10-800-5h. En a) se muestra un esquema de la localización de la estructura, mientras que en b) y c) se muestran imágenes de las ramas laterales. En el detalle insertado de la figura b) así como en la figura d) se muestran los patrones SAED correspondiente ambas estructuras.

En la Fig. 6.15a se muestran otras nanoestructuras ramificadas, en las que algunas ramas laterales y la rama central no forman 60° . A diferencia de las nanoestructuras de la Fig. 6.14, éstas no tienen carácter bidimensional sino que presentan un aspecto de tipo varilla. La rama central de este tipo de estructuras crece a lo largo de la dirección $[001]$. En la Fig. 6.15b se muestra el patrón SAED adquirido según el eje de zona $[1-10]$ en el punto marcado con un aspa en la nanoestructura inferior de la Fig. 6.15a, mientras que en la Fig. 6.15c se muestra un detalle ampliado de la rama central de la misma nanoestructura.

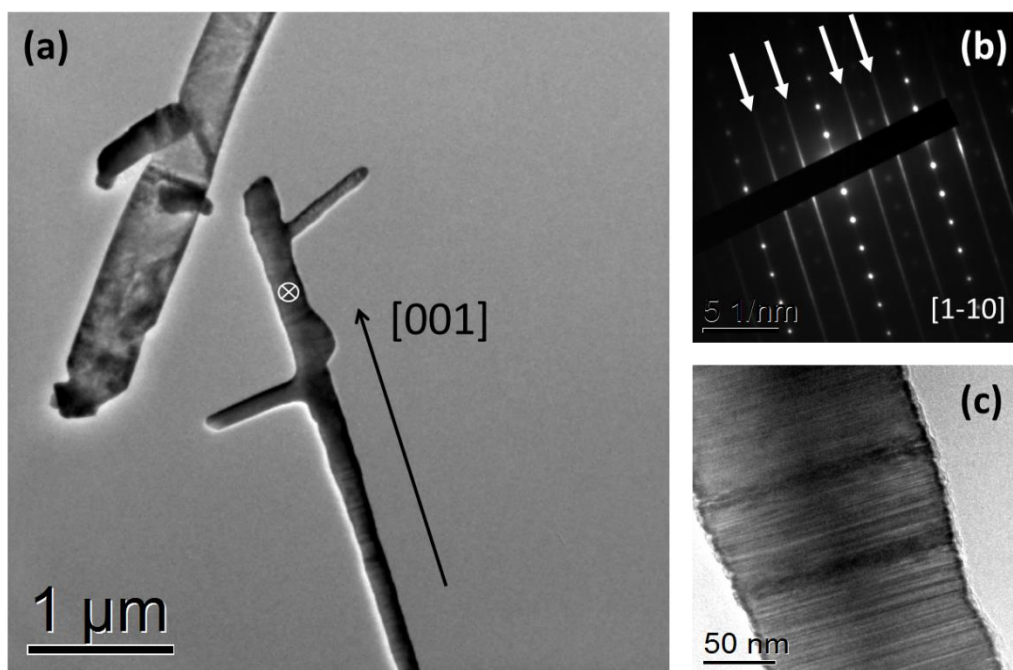


Figura 6.15. a) Imagen de TEM de nanoestructuras ramificadas de la muestra NE-Li10-800-5h. b) Patrón SAED adquirido en el punto marcado con un aspa en la nanoestructura de a) según el eje de zona $[1-10]$. c) Imagen de TEM ampliada de la rama central de la nanoestructura en estudio en la que pueden observarse faltas de apilamiento.

Como puede observarse en la Figura 6.15b, existe cierto desorden a lo largo del eje c , que se manifiesta claramente en las líneas brillantes, formadas por la dispersión de los puntos difractados, marcadas con flechas en el patrón SAED. Además, en la Fig. 6.15c se observan líneas más oscuras en el tronco de la

nanoestructura perpendiculares a la dirección de crecimiento, pudiendo asociarse a faltas de apilamiento presentes en la estructura. Además de las nanoestructuras aquí analizadas también se observaron otros nanohilos sin crecimientos secundarios que crecían a lo largo de la dirección [001].

En las la Fig. 6.16a se muestra una imagen TEM de una nanocinta en forma de espada, y en la Fig. 6.16b se muestra su correspondiente patrón SAED. La nanocinta mostrada presenta unas dimensiones de unos 3 μm de longitud y unos 400 nm de anchura, y crece perpendicular a la familia de planos {130}, según el SAED mostrado en la Fig.6.16b.

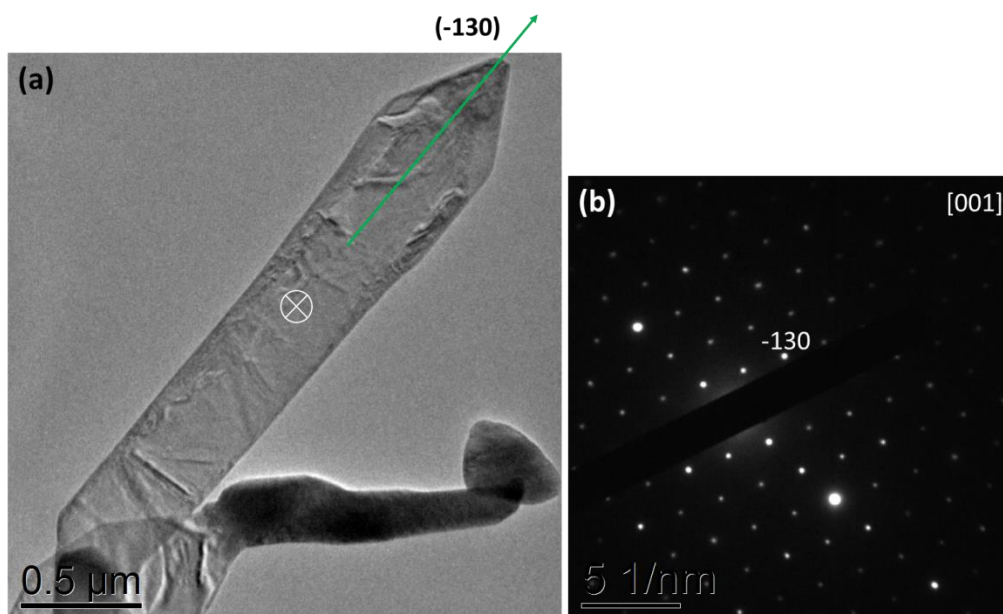


Figura 6.16. a) Imágenes de TEM de una nanocinta en forma de espada de la muestra NE-Li10-800-5h. b) Patrón SAED correspondiente adquirido según el eje de zona [001].

En todos los casos las nanoestructuras analizadas muestran patrones de difracción que se corresponden con la estructura monoclinica del Li_2SnO_3 .

Una vez analizada la morfología y estructura cristalina de las nanoestructuras en estudio, se procedió al estudio composicional de las mismas mediante diversas

técnicas. Las técnicas que se utilizaron fueron EDS, XPS y EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*).

6.2.3. Dispersión de Rayos-X en energías (EDS)

En primer lugar se realizaron medidas de EDS en el interior de un SEM Leica 440 Stereoscan con unas condiciones de trabajo de 20 kV y 1.5 nA, con ayuda de un detector de Rayos-X XFlash 4010. Para llevar a cabo estas medidas de EDS, se analizaron algunas nanoestructuras que sobresalían de la pastilla sobre la que crecen, con el fin de obtener información exclusiva de las mismas, intentando evitar la contribución de la superficie de la pastilla. En la Fig. 6.17 se muestran los resultados de EDS adquiridos en las nanoestructuras de la muestra NE-Li10-800-5h.

En la Fig. 6.17a se muestra el espectro de EDS adquirido sobre la nanoestructura en estudio. En él puede observarse la presencia de los siguientes elementos: O, Cu y Sn. El O y Sn provienen de las nanoestructuras, mientras que el Cu proviene del portamuestras. La señal de Li no se puede observar por medio de EDS, ya que los elementos con número atómico $Z \leq 3$ no son detectables por esta técnica, por lo que no aparece en el espectro ni se pudo tomar una imagen con su energía. En la imagen 6.17b se muestra la imagen de SEM de una estructura de tipo 2 en estudio. Por su parte, en las 6.17c y 6.17d se muestran las imágenes formadas al escoger la energía de un determinado pico de EDS, en este caso las de O y Sn, respectivamente, donde se aprecia la distribución homogénea de dichos elementos a lo largo de la estructura.

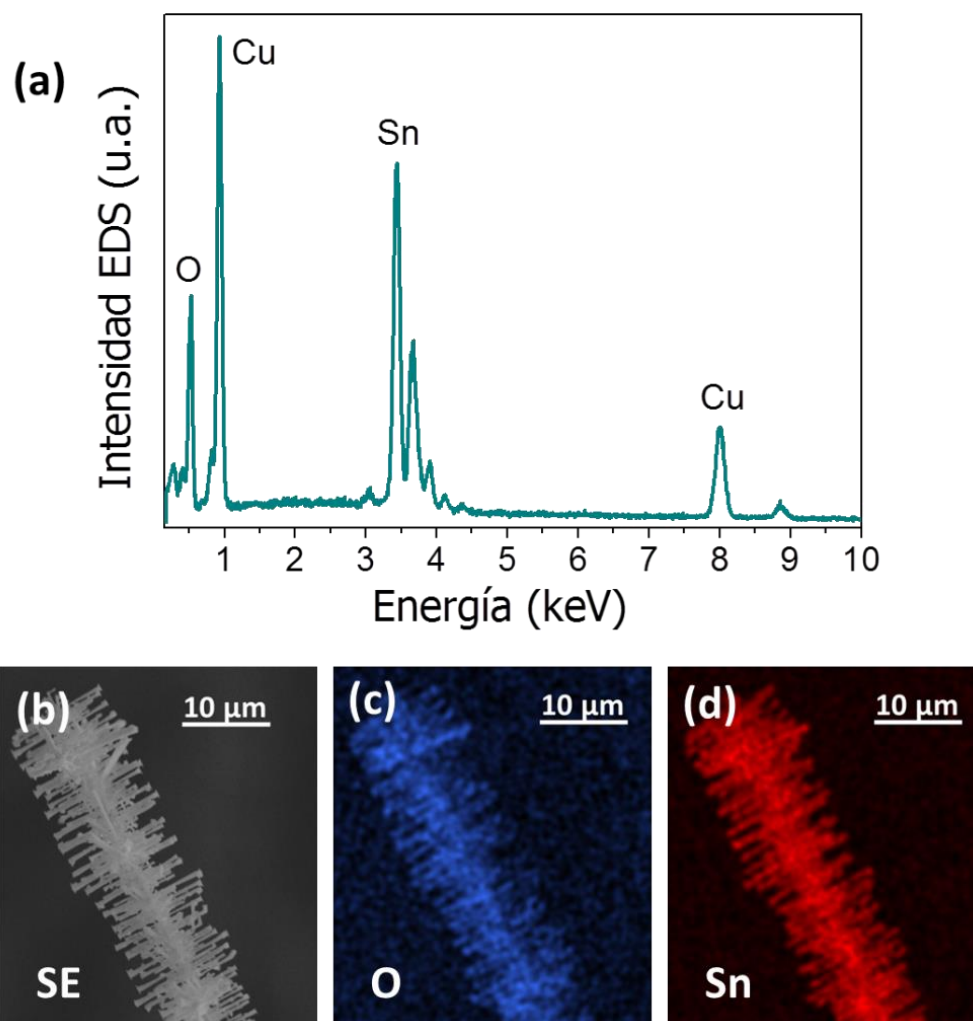


Figura 6.17. (a) Espectro de EDS adquirido en las nanoestructuras de la muestra NE-Li10-800-5h. (b) Imagen de SEM de una nanoestructura ramificada de tipo 2. (c) y (d) Imágenes de EDS de O y Sn adquiridas en la estructura en estudio.

6.2.4. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)

Con el fin de detectar el Li en las nanoestructuras en estudio, también se realizaron medidas de EELS en un microscopio TEM JEOL JEM 3010 operando a 300 kV, usando como detector un espectrómetro Gatan Enfina.

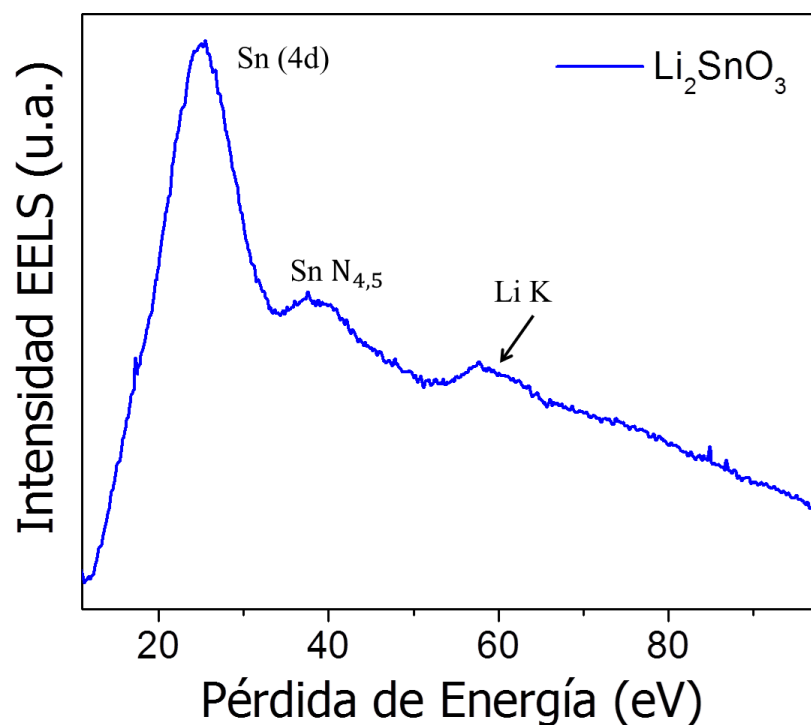


Figura 6.18. Espectro EELS adquirido en las nanoestructuras ramificadas de la muestra NE-Li10-800-5h.

En la Fig. 6.18 se muestra un espectro representativo de EELS adquirido sobre una estructura ramificada de la muestra NE-Li10-800-5h. En el espectro de la Fig. 6.18 puede observarse el espectro EELS formado por varias contribuciones en ~ 25 , 37 y 57 eV. El pico centrado en 25 eV se debe a la pérdida de energía asociada a la ionización de los niveles 4d del núcleo del Sn,²⁶⁴ mientras que el pico centrado en torno a 37 eV se asocia al borde Sn $\text{N}_{4,5}$.²⁶⁵ Por su parte, la banda asociada al borde K del Li aparece en torno a 57 eV.²⁶⁶

Mediante EELS se confirma la presencia de Li en las nano y microestructuras fabricadas en este trabajo.

6.3. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

De nuevo, con el fin de confirmar la presencia de Li en las estructuras fabricadas, se realizaron medidas de XPS en la línea *Spectromicroscopy* del Laboratorio de Radiación Sincrotrón *Elettra*, en Trieste, Italia. El primer paso consistió en montar las muestras, para lo cual, la pastilla con las nanoestructuras crecidas en su superficie se colocó sobre un portamuestras y se fijó a él con ayuda de unas tiras soldadas de Ta. Para adquirir estas medidas de XPS, se operó con una energía del haz de rayos-X de 74 eV, y los espectros se calibraron con el pico del Ta proveniente de las tiras que sujetaban la muestra. La resolución espacial del sistema experimental era del orden de μm y la resolución espectral de 14 meV. Los espectros que se muestran en la Fig. 6.19 fueron adquiridos sobre las nano y microestructuras crecidas sobre la pastilla.

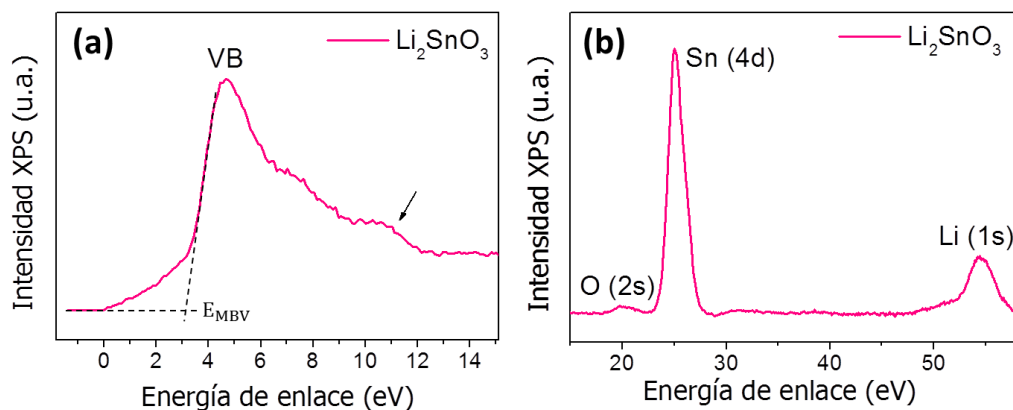


Figura 6.19. Espectros de XPS adquiridos en la muestra NE-Li10-800-5h de la zona de (a) la BV y (b) zona de mayores energías.

En la Fig. 6.19a se muestra el espectro de XPS de la región de la banda de valencia, mientras que en la Fig. 6.19b se muestra el espectro de XPS a mayores

energías. El espectro XPS-BV muestra un pico dominante en torno a 4.5 eV y un hombro en torno a 11 eV, marcado con una flecha en la imagen. El hombro centrado en torno a 11 eV está atribuido al orbital O (2p) y a la hibridación de este orbital con los orbitales Sn (5s) y Sn (5p).¹⁶³⁻¹⁶⁵ Además, la posición relativa del nivel de Fermi con respecto al máximo de la BV se encuentra en 3.1 eV. Por su parte, en el espectro de la Fig. 6.19b se pueden observar los picos correspondientes a los estados O (2s), Sn (4d) y Li (1s), confirmando la presencia de los elementos que componen nuestras muestras. El pico correspondiente al orbital 2s del O se encuentra en 20 eV, el correspondiente al 4d del Sn en 25 eV y el correspondiente al 1s del Li en torno a 54 eV.²⁶⁷⁻²⁶⁸ La relación entre el contenido de Li y Sn se puede estimar por medio del cociente entre las áreas de los picos asociados a cada elemento que han sido calculadas a partir de los espectros XPS experimentales corregidas con la sección eficaz de cada uno de ellos para la energía de excitación del haz, en este caso 74 eV. En este caso, el valor de la relación Li/Sn es en torno a 4.4.

6.4. Estudio de las propiedades ópticas de nano y microestructuras de Li_2SnO_3

6.4.1. Catodoluminiscencia (CL)

Con el fin de estudiar la respuesta luminiscente de las nano y microestructuras fabricadas, se realizaron medidas de CL en el interior de un SEM HITACHI S-2500, operando a 15 kV. Estas medidas se tomaron sobre las pastillas de las muestras NE-Li10-700-5h, NE-Li10-800-5h y NE-Li10-900-5h, con las nano y microestructuras crecidas sobre ellas. Se analizó la respuesta catodoluminiscente de las muestras tanto a temperatura ambiente (300 K) como a baja temperatura (100 K).

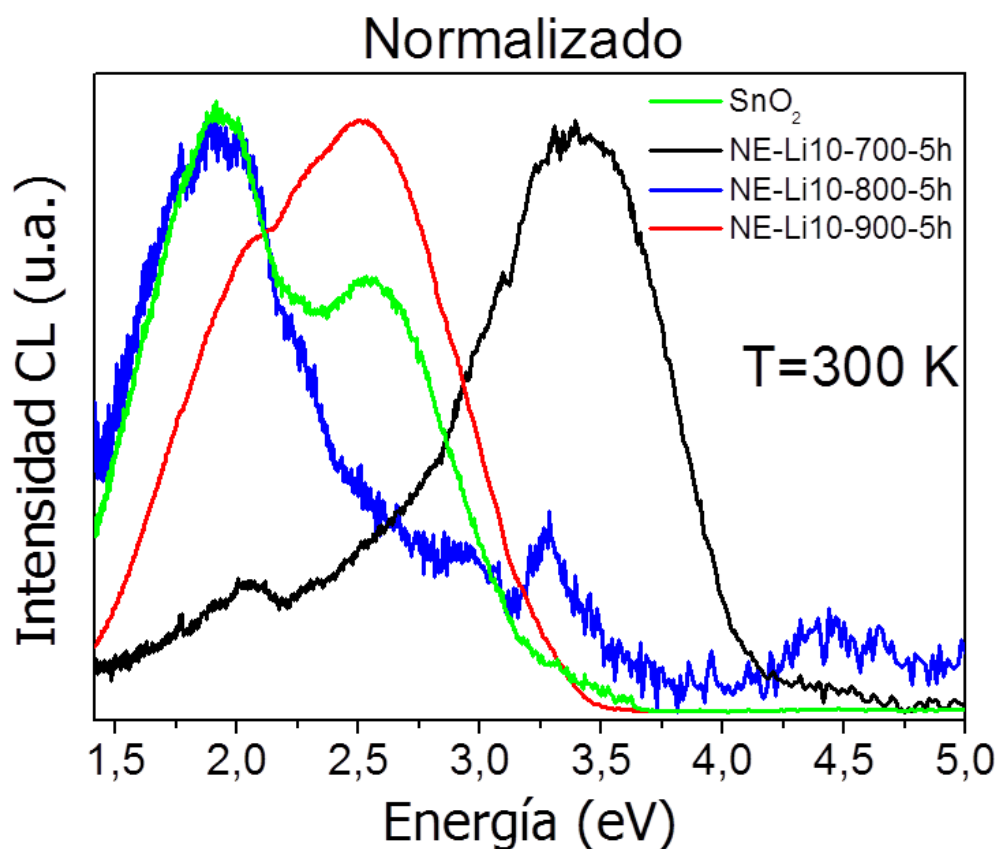


Figura 6.20. Espectros normalizados de CL adquiridos a 300 K sobre las nano y microestructuras de las muestras NE-Li10-700-5h, NE-Li10-800-5h y NE-Li10-900-5h.

En la Fig. 6.20 se muestran los espectros normalizados de CL adquiridos a temperatura ambiente (300 K) sobre las muestras de Li_2SnO_3 crecidas a 700, 800 y 900 °C, junto con un espectro de SnO_2 usado como referencia. El espectro de SnO_2 consiste en una banda ancha formada por las tres emisiones características que se explicaron en los capítulos 4 y 5. Estas emisiones se encuentran centradas en 1.94 eV (naranja), 2.25 eV (verde) y 2.58 eV (azul). Entre las distintas muestras, cabe resaltar que la emisión de la muestra NE-Li10-900-5h era mucho más intensa que la del resto, si bien en la Fig. 6.20 los espectros aparecen normalizados. Del análisis de los espectros puede observarse que existen tres emisiones principales presentes en todas las muestras, aunque también aparecen otras emisiones menos intensas. En cada una de las muestras predomina una

emisión distinta. Estas tres emisiones principales se encuentran en torno a 2, 2.5 y 3.3 eV. En la muestra NE-Li10-700-5h predomina la emisión centrada en 3.3 eV, aunque también tiene una pequeña contribución en 2.5 eV y una algo superior en 2 eV. Por su parte, en el espectro de la muestra NE-Li10-800-5h predomina claramente la emisión centrada en torno a 2 eV, y tiene dos pequeñas contribuciones en las otras energías que se han comentado. En el espectro de la muestra NE-Li10-900-5h se puede observar cómo está dominado por la emisión centrada en 2.5 eV, aunque cuenta también con un hombro debido a la emisión en 2 eV y una contribución muy débil en 3.3 eV. Además, en las muestras NE-Li10-700-5h y NE-Li10-800-5h se observa otra emisión, aunque menos intensa que las anteriores en torno a 4.4 eV.

Una vez analizada la respuesta catodoluminiscente a temperatura ambiente, decidimos volver a realizar estas medidas a baja temperatura, con el fin de estudiar el comportamiento de las muestras en esas condiciones, ya que la temperatura juega un papel fundamental en la respuesta luminiscente de los materiales. Para ello, se bajó la temperatura hasta 100 K y se repitieron las medidas en las mismas muestras. En la Fig. 6.21 se muestran los espectros normalizados de CL adquiridos a 100 K en las muestras NE-Li10-700-5h, NE-Li10-800-5h y NE-Li10-900-5h. Del análisis de los espectros de la Fig. 6.21 se observa como en todos los casos la emisión predominante ahora es la centrada en torno a 2 eV, si bien está algo desplazada en dos de las muestras. Concretamente, la muestra NE-Li10-900-5h tiene su emisión centrada en 2 eV, mientras que la muestra NE-Li10-800-5h la tiene ligeramente desplazada a menores energías (~1.97 eV) y la muestra NE-Li10-700-5h a mayores energías (~2.1 eV). La muestra crecida a NE-Li10-900-5h presenta una emisión más estrecha y en la que cabe destacar su extremada intensidad en comparación con las otras muestras, llegando a saturar la cámara CCD al tomar las medidas. En las muestras NE-Li10-700-5h y NE-Li10-800-5h, además de esa emisión centrada en 2 eV, aparecen otras emisiones de menor intensidad relativa centradas en torno a 2.25,

2.5, 3.3 y 4.4 eV. Como puede observarse, los espectros de CL presentan bandas anchas complejas formadas varias emisiones.

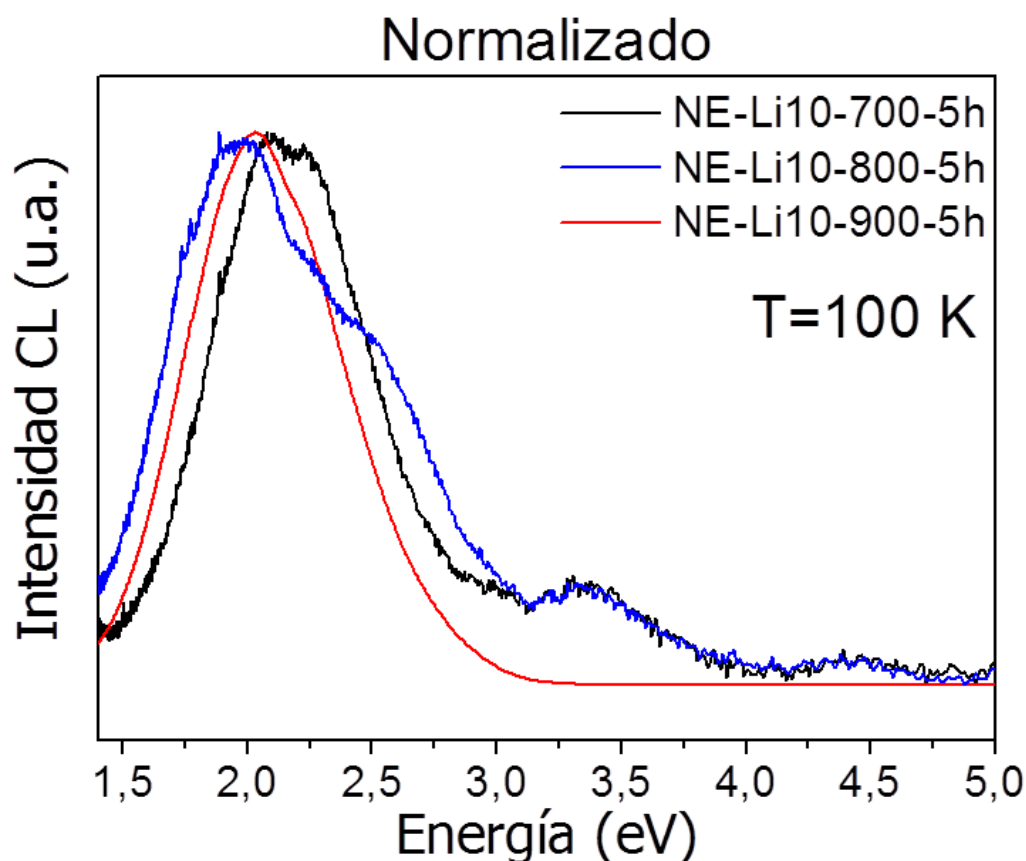


Figura 6.21. Espectros normalizados de CL adquiridos a 100 K sobre las nano y microestructuras de las muestras NE-Li10-700-5h, NE-Li10-800-5h y NE-Li10-900-5h.

6.4.2. Fotoluminiscencia (PL)

Con el fin de continuar con el estudio de la respuesta luminiscente de las nano y microestructuras de Li_2SnO_3 , también se llevaron a cabo medidas de PL a temperatura ambiente (300 K) en un microscopio confocal Horiba Jobin Yvon LabRam HR800 con ayuda de un láser He-Cd UV de 325 nm. Esta técnica, nos permite tomar espectros de PL en estructuras individuales, lo cual nos da información más concreta de las mismas, a diferencia de la CL que en general nos da información de regiones más amplias. Estas medidas de PL se han tomado

en nanoestructuras de la muestra NE-Li10-800-5h, por ser las más representativas. En la Fig. 6.22 se muestran los espectros normalizados de PL a 300 K adquiridos en dos estructuras diferentes, una de tipo 1 y otra de tipo 2.

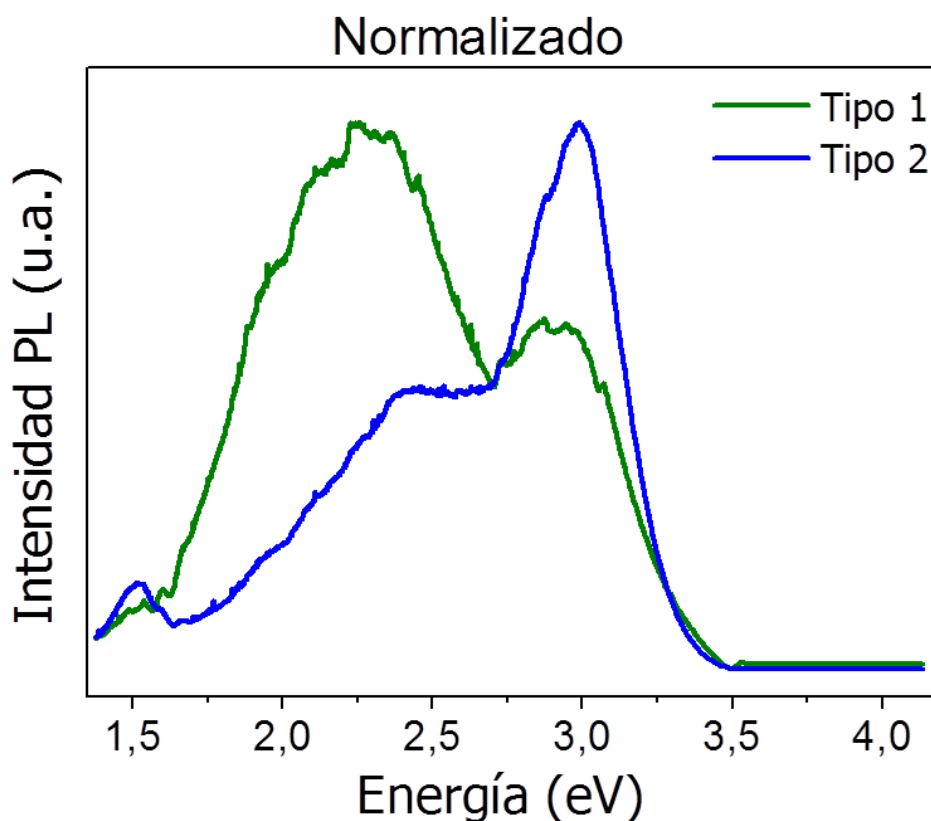


Figura 6.22. Espectros normalizados de PL adquiridos en los dos tipos de nanoestructuras diferentes presentes en la muestra NE-Li10-800-5h.

Como puede observarse en los espectros de PL mostrados, la luminiscencia del Li_2SnO_3 se caracteriza por una ancha y compleja emisión en el rango visible, con dos emisiones principales en torno a 2.25 y 3 eV, y una débil emisión en el IR cercano en torno a 1.52 eV. En la zona entre 2 y 2.7 eV aparecen al varios hombros, asociados a diferentes emisiones que coinciden con las observadas en CL. También puede observarse como la luminiscencia es diferente dependiendo de qué tipo de estructuras se analice. Concretamente, en las estructuras de tipo árbol, tipo 1, predomina la emisión de 2.25 eV, siendo menos

intensa la emisión centrada en 3 eV. En el caso de las estructuras de tipo 2 es la emisión de 3 eV la predominante mientras que la emisión en torno a 2.25 eV presenta menor intensidad relativa. En el caso de las estructuras de tipo 2 la emisión de 1.52 eV posee mayor intensidad relativa que en el caso de las muestras de tipo árbol. Como puede observarse, las emisiones observadas entre CL y PL son similares, si bien pueden encontrarse algo desplazadas, exceptuando la emisión centrada en 1.52 eV que no había sido observada en CL. El hecho de que puedan observarse emisiones diferentes en función de la técnica empleada es razonable dado que las fuentes y energías de excitación son distintas.

6.5. Discusión

El interés en la investigación de los compuestos basados en Sn para la fabricación de ánodos de baterías de tipo Li-ion ha ido creciendo en los últimos años. En el trabajo de Idota et al.,²² los autores publicaron la fabricación de un ánodo basado en Sn para baterías, cuya capacidad para almacenar Li reversiblemente era superior en más del 50% a los fabricados a partir de compuestos de C.^{22, 98-101, 269-273} Sin embargo, se producen enormes cambios volumétricos en los procesos de litación y delitación de estos compuestos basados en Sn, lo que causa daños internos a los electrodos resultando en una pérdida sustancial de capacidad y recargabilidad.^{98-99, 101} Con el fin de conseguir electrodos estables a partir de compuestos basados en Sn hay que minimizar las tensiones mecánicas producidas durante los procesos de carga y descarga. Con el fin de enfrentar este problema la comunidad científica ha recurrido a dos estrategias. La primera estrategia consiste en el uso de aleaciones basadas en Sn como LiSn ,²⁷⁰⁻²⁷¹ CaSn ,¹⁰⁰ SnSb ²⁷³ y CuSn ²⁷² que reemplacen el Sn puro como material del electrodo. Aunque con esta técnica se ha obtenido una considerable mejora, sigue existiendo cierto debilitamiento de la capacidad durante los ciclos de carga-descarga, probablemente aún debido a los grandes cambios de volumen. La segunda estrategia consiste en el uso de compuestos basados en óxidos de Sn

22-23, 98-99, 101, 269, 274-279 para reemplazar el Sn puro como electrodo. En ambos casos, la formación reversible de la aleación Li-Sn es la responsable de la capacidad reversible del electrodo.⁹⁸⁻⁹⁹ Sin embargo, en el caso de la segunda, el Li_2O producido por la reducción forma una matriz homogénea que actúa como amortiguador, acomodando los cambios de volumen producidos en las reacciones Li-Sn. Con esta estrategia se han obtenido altas capacidades y buena recargabilidad. La ventaja de utilizar Li_2SnO_3 como el material compuesto basado en óxido de Sn, radica en que el Li_2O ya está presente en el sistema antes de las reacciones electroquímicas, hecho que mejoraría el comportamiento de este tipo de ánodos. También existen aplicaciones del Li_2SnO_3 en reactores de fusión nuclear, como la publicada por N.V. Tarakina *et al.*²⁶³ y en cerámicas dieléctricas, como el trabajo por publicado por Z. Fu. *et al.*¹¹² Sin embargo, en la mayoría de los trabajos que publican aplicaciones de Li_2SnO_3 , éste se encuentra en forma cerámica^{109, 112} o de nanopartículas.^{105, 107} Además, en la mayoría de los casos se utilizan métodos químicos de fabricación, como la vía hidrotermal,^{104, 106-107} técnica sol-gel,¹⁰² descomposición térmica,¹⁰⁸ o reacciones de estado sólido,^{102, 109, 112, 263, 280-281} que generalmente dan lugar a nanopartículas. Los trabajos publicados sobre nanoestructuras alargadas de Li_2SnO_3 son muy escasos. Wang *et al.*¹⁰⁴ estudia un composite fabricado, por vía hidrotermal, a partir de nanovarillas de Li_2SnO_3 y grafito con aplicaciones en ánodos para baterías de iones de Li. Estas nanovarillas presentan longitudes de entre 40-60 nm, mientras que el diámetro promedio es de en torno a 30 nm. En este trabajo de tesis doctoral, se presenta la fabricación de nano- y microestructuras alargadas con crecimientos ramificados y complejos mediante el método de crecimiento vapor-sólido. Las estructuras alargadas pueden resultar ventajosas en algunos casos debido a su morfología, como se muestra en el trabajo de J. Y. Huang *et al.*²⁸² en el que los autores estudian los procesos de litación y delitación de un nanohilo de SnO_2 . Además, el método de fabricación utilizado en este trabajo es sencillo e implica reducidos costes económicos. El objetivo de este capítulo consiste en

intentar completar el vacío existente en la literatura científica en cuanto a la fabricación de nano- y microestructuras de Li_2SnO_3 y la posterior caracterización de algunas de sus propiedades físicas.

Se estudiaron muestras fabricadas con diferentes tratamientos térmicos, llevados a cabo durante 5h y con un flujo de arrastre de 0.8 l/min a temperaturas de 700, 800 y 900 °C. Aunque en todos los casos se obtuvieron estructuras ramificadas que presentaban subcrecimientos a su vez, en el caso de la muestra fabricada a menor temperatura, 700 °C, los tamaños de las estructuras fueron mucho menores y se encontraban en etapas previas del crecimiento. En la muestra crecida a 800 °C, se obtuvo una gran cantidad de nano y microestructuras, entre las que destacaron nanocintas y estructuras ramificadas de varios tipos. Por su parte, las muestras crecidas a 900 °C presentaban un alto grado de complejidad morfológica, consistiendo en microestructuras alargadas de gran tamaño con crecimientos secundarios en superficie en etapas muy avanzadas del crecimiento. En la Fig. 6.23 se ilustran esquematizadas las distintas etapas de crecimiento de las estructuras de tipo 1 y 2. En el primer caso, Fig. 6.23a puede observarse como de una estructura simple, formada por una rama central y algunas laterales creciendo a 60° respecto de la principal, la estructura va evolucionando hasta convertirse en una compleja estructura ramificada formada por una rama central y ramas laterales que alcanzan longitudes notables y que crecen en direcciones determinadas. Estas estructuras según nos muestra el TEM tienen un marcado carácter bidimensional. Por su parte, en la Fig. 6.23 b se ilustra como desde una rama central con pequeñas protuberancias en su superficie se llega a una rama central con crecimientos secundarios en superficie, formando estructuras complejas según avanza el crecimiento.

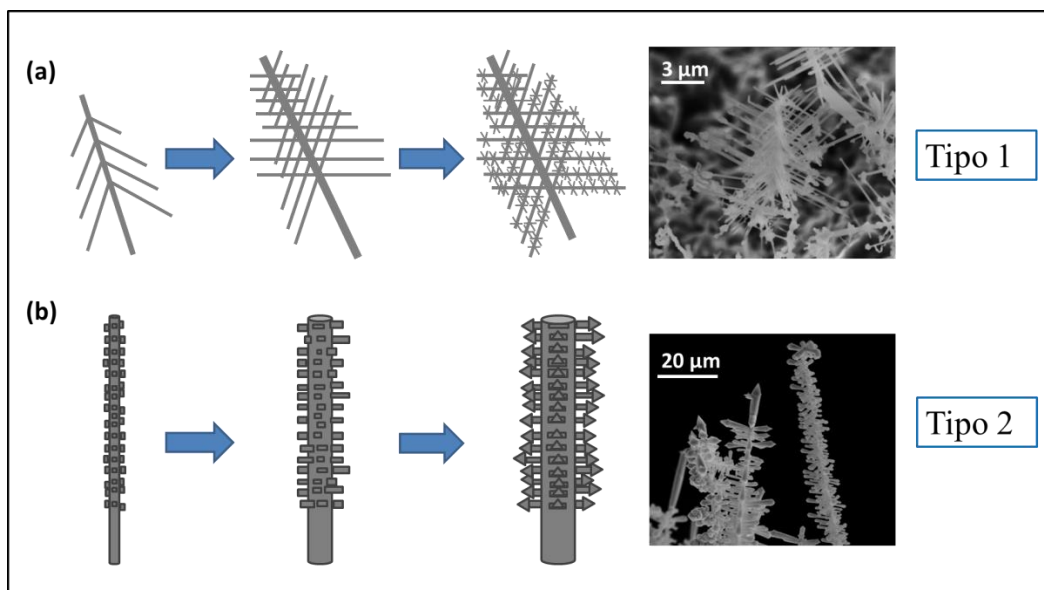


Figura 6.23. Esquema de las distintas etapas de crecimiento de las estructuras (a) tipo 1 y (b) tipo 2.

Cuando las muestras se analizaron mediante espectroscopía Raman, se observó que las estructuras crecidas a 700 y 800 °C presentaban los modos vibracionales correspondientes a la estructura monoclinica del Li_2SnO_3 , con su espectro dominado por un modo vibracional en 590 cm^{-1} , y con otros picos menos intensos en 319, 368 y 450 cm^{-1} .¹¹² Sin embargo, la muestra crecida a 900 °C, analizada con dos láseres de distinta profundidad de penetración, presentaba una estructura de tipo *core-shell* en la que la parte interna era Li_2SnO_3 y la externa era SnO_2 o SnO_2 dopado con Li. La posibilidad de tener $\text{SnO}_2\text{:Li}$ en esas capas superficiales no puede ser descartada debido a que este hecho sería difícilmente detectable mediante espectroscopía Raman. El $\text{SnO}_2\text{:Li}$ es un material de alto interés científico, ya que también tiene numerosas aplicaciones tanto en energía, como por la posibilidad teórica de fabricar un material perteneciente a la familia de los TCO pero con conductividad tipo-p. En su trabajo, M-M. B-Mohagheghi *et al.*²⁸³ estudian las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de láminas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:Li}$ fabricadas por *spray pirolisis*, en las que observan que con

un dopado del 2% en peso de Li, los iones Li^+ actúan como aceptores, siendo la mayor parte de los portadores huecos en lugar de electrones y provocando que la conductividad electrónica sea tipo-p.

Del análisis morfológico de las muestras crecidas a 800 °C mediante TEM, se observó que todas las nanoestructuras analizadas presentaban patrones de difracción correspondientes con la estructura monoclinica del Li_2SnO_3 . Se observó que las estructuras ramificadas crecían perpendiculares a las familias de planos $\{130\}$ y $\{200\}$, formando 60° entre la rama central y las ramas laterales. Se observó que estas estructuras poseían un marcado carácter bidimensional. En el caso de las nanocintas de tipo espada, también crecen perpendiculares a la familia de planos $\{130\}$. Por último, también se observaron otras estructuras ramificadas cuya rama central crecía según la dirección $[001]$, como ocurría en el caso de algunos nanohilos que se observaron de forma aislada. Estas estructuras carecían de carácter bidimensional y la ramas laterales no siempre formaban ángulos de 60° con la rama central, que era de tipo varilla. En algunas estructuras de este último tipo, se observó cierto desorden estructural asociado a faltas de apilamiento a lo largo de eje c, hecho que ya había sido estudiado por Tarakina *et al.*^{263, 280} en cristales de Li_2SnO_3 . Según la literatura el Li_2SnO_3 puede sinterizarse de dos formas:¹¹⁶ el Low-temperature (LT) Li_2SnO_3 , que se forma a temperaturas menores a 800 °C, y el High-temperature (HT) Li_2SnO_3 , que se forma a temperaturas superiores a 1000 °C, cristalizando ambos en estructura monoclinica perteneciente a los grupos espaciales C2/m y C2/c, respectivamente, y presentando distintos parámetros de red. En ambos casos los átomos de oxígeno forman una red cubica distorsionada con posiciones octaédricas ocupadas por los cationes Li^+ y Sn^{4+} . Tarakina *et al.*²⁸⁰ afirman que la estructura LT- Li_2SnO_3 presenta faltas de apilamiento notables a lo largo del eje c. Además, aseguran que la posibilidad de estabilizar un compuesto con tantos defectos presentes en él podría ser explicada debido a una cinética de ordenamiento lenta en los planos *ab* y a lo largo de la dirección del eje-c. De cualquier forma, la estructura cristalina

exacta del LT- Li_2SnO_3 aún no está del todo clara y algunos autores proponen que la transición entre el LT y el HT- Li_2SnO_3 consiste en la eliminación de los defectos presentes en la estructura desordenada a través de tratamientos térmicos.¹¹⁶ En otro de sus trabajos, Tarakina *et al.*²⁶³ comparan dos sales de Li del tipo Li_2MO_3 (M=Sn, Ti). En este trabajo, los autores proponen que la estructura cristalina de la fase LT- Li_2MO_3 puede ser descrita como faltas de apilamiento de las capas LiM_2 (M=Sn, Ti). Independientemente del posible origen de la estructura LT- Li_2SnO_3 , y dado que nuestras estructuras fueron crecidas a 800 °C, temperatura límite entre el LT y el HT- Li_2SnO_3 , no podemos descartar la presencia de dominios de cualquiera de las dos fases en nuestras estructuras, lo que explicaría las faltas de apilamiento observadas en algunas de nuestras nanoestructuras. De hecho, pudiera ocurrir que los distintos tipos de estructuras observadas a lo largo de este estudio correspondiesen a las dos posibles fases del Li_2SnO_3 .

De las medidas composicionales realizadas para la detección de los distintos elementos químicos presentes en la muestras cabe resaltar que debido a la ligereza del Li hubo que recurrir a las técnicas de EELS y XPS para su detección, ya que con las medidas de EDS sólo pudimos detectar O y Sn. Mediante EELS se detectó la presencia de Li en las estructuras ramificadas de la muestra NE-Li10-800-10h al observar el pico asociado al borde K del Li, situado en torno a 57 eV, como ya habían publicado otros autores.²⁶⁶ Por otro lado, mediante XPS se confirmó la presencia del Li gracias a la observación del pico asociado al orbital 1s situado en torno a 54 eV.²⁶⁷ Además, la posición relativa del nivel de Fermi con respecto al máximo de la BV se encuentra en 3.1 eV. Por otro lado, se trató de estimar la cantidad de Li en superficie calculando el ratio entre las áreas, corregidas con la sección eficaz de cada elemento para la energía de excitación, de los picos asociados al Li y al Sn extraídas del espectro de XPS. Se obtuvo un valor de $\text{Li/Sn}=4.4$, que es superior al valor estequiométrico del compuesto que es 2 (Li_2SnO_3 , $\text{Li/Sn}=2$). Este valor obtenido del ratio Li/Sn

apunta a que la concentración de Li en superficie es mayor, pudiendo existir cierta difusión de los átomos de Li hacia la superficie.

La luminiscencia del Li_2SnO_3 viene dada por una banda ancha y compleja formada por varias emisiones, entre las que destacan tres muy intensas en torno a 2, 2.25 y 3,3 eV. Destaca también la intensidad de la respuesta luminiscente observada en este material. Algunas de estas emisiones son muy similares a las que forman la banda ancha del SnO_2 (1.94, 2.25 y 2.58 eV), por lo que no puede descartarse que algunas de ellas tengan ese origen, al poder existir zonas ricas en SnO_2 en la superficie de las pastillas, como se observó en XRD, sobre las que crecen las nano y microestructuras de Li_2SnO_3 . La zona entre 2 y 2.7 eV presenta una emisión compleja en la que aparecen al menos 3 hombros que deben estar asociados a distintas emisiones luminiscentes en 2.1, 2.25 y 2.5 eV. Existen discrepancias entre los trabajos en los que se realizan simulaciones teóricas para calcular el intervalo prohibido de energías del Li_2SnO_3 . Shein *et al.*¹¹⁷ realizan simulaciones teóricas sobre las propiedades electrónicas de algunos compuestos de la familia Li_2MO_3 , con M=Ti, Zr y Sn. Según los autores de este trabajo, los tres compuestos presentan una estructura de bandas similar con los intervalos prohibidos de energía siguientes: 3.5 eV (Li_2TiO_3), 2.9 eV (Li_2ZrO_3) y 1.9 eV (Li_2SnO_3). Sin embargo, Howard *et al.*¹¹⁸ calculan un intervalo prohibido de energías más ancho para el Li_2SnO_3 de 4 eV. A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo, el valor del *bandgap* del Li_2SnO_3 no podría ser el descrito por Shein *et al.*, mientras que podría encontrarse más en concordancia con un intervalo prohibido más ancho como el descrito por Howard *et al.* Sin embargo, en las medidas de CL adquiridas en este trabajo se observó una emisión luminiscente en la zona UV, en torno a 4.5 eV, que sugeriría un valor del *bandgap* mayor para el Li_2SnO_3 . Por otra parte, en el trabajo de K. Moritani *et al.*¹⁰⁹ los autores estudian la luminiscencia del Li_2SnO_3 bajo la irradiación con iones H^+ y He^+ . En el caso de la irradiación con iones H^+ el espectro de luminiscencia del Li_2SnO_3 consiste en una emisión ancha entre 2 y 4 eV. En este

trabajo los autores deconvolucionan esta emisión ancha y proponen subemisiones en 2.3, 2.6, 3.0 y 3.3 eV. Estas emisiones son similares a las observadas en nuestros espectros, tanto de CL como de PL. En el caso de los trabajos de K. Moritani *et al.* domina la emisión centrada en torno a 3 eV, como ocurre en nuestro caso en la emisión de PL adquirida en las estructuras de tipo 2, mientras que en las de tipo 1 predomina la banda centrada en torno a 2.25 eV, que puede corresponder con la de 2.3 eV observada por K. Moritani *et al.* Por lo que la diferente estructura de defectos asociadas a las estructuras de tipo 1 y tipo 2 condiciona la emisión luminiscente de las mismas. En ese trabajo K. Moritani *et al.* asocian la luminiscencia del Li_2SnO_3 a la creación de defectos de tipo centros F durante la irradiación con los iones, concretamente, de tipo F^+ . Por otro lado, el Li^+ presenta numerosas emisiones intraiónicas permitidas. Concretamente presenta una emisión intraiónica entre los niveles $^2\text{S}-^2\text{P}_0$ centrada en 713.5 nm (1.74 eV).²⁸⁴ En otros sistemas tales como TiO_2 dopado con Li esta emisión ha sido observada ligeramente desplazada en 724 nm.²⁸⁵ En Ga_2O_3 dopado con Li, I. López *et al.*²⁸⁶ observaron la presencia de una emisión estrecha e intensa en torno a 717 nm, 1.73 eV, que asocian de nuevo a la emisión intraiónica de los iones Li^+ entre los niveles $^2\text{S}-^2\text{P}_0$. El hecho de que una misma transición se desplace de una matriz a otra ya ha sido publicado previamente.²⁸⁷ En nuestro caso, en las medidas de PL se observa una débil emisión en torno a 1.52 eV, más intensa en el caso de las estructuras de tipo 2, pero ancha y de baja intensidad descartando su origen en las transiciones intraiónicas del Li^+ . Aunque en los espectros de CL podría existir una contribución propia del SnO_2 proveniente de la superficie de la pastilla, como observamos en XRD, o de la capa exterior de las microestructuras de la muestra NE-Li10-900-10h, en el estudio de las estructuras individuales de la muestra NE-Li10-800-10h mediante PL, parece que podemos atribuir la señal luminiscente al Li_2SnO_3 en su totalidad, ya que en el estudio mediante TEM todas las estructuras analizadas de esta muestra correspondían a ese material.

6.6. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado nano y microestructuras del compuesto ternario Li_2SnO_3 crecidas por el método vapor-sólido. Se han fabricado utilizando tratamientos térmicos en un solo paso a 700, 800 y 900 °C durante 5h en presencia de un flujo de Ar de 0.8 l/min.

En las muestras fabricadas a 700 y 800 °C, la morfología de las muestras obtenidas es muy variada, habiendo obtenido principalmente cintas y estructuras ramificadas de diversos tipos, formadas por una rama central y crecimientos secundarios, ya sean de tipo hilo o placa. En el caso de las muestras fabricadas a 900 °C se obtuvieron microestructuras alargadas con crecimientos secundarios en su superficie de carácter complejo formado por el apilamiento de placas y cristales orientados en torno a un eje central. Todas las muestras analizadas responden a la estructura monoclinica del Li_2SnO_3 , como indican las medidas de XRD, Raman y TEM.

Se realizaron medidas de composición química mediante EDS, EELS y XPS, siendo mediante estas dos últimas técnicas, capaces de detectar la presencia del Li, además del O y el Sn. Además, se estudió la luminiscencia de las nano y microestructuras mediante CL y PL, y se observó que presentan una banda ancha y compleja formada por varias emisiones, entre las que destacan tres principales en 2, 2.25, y 3 eV. Se observó además que las muestras presentaban una emisión luminiscente muy intensa, destacando la muestra crecida a 900 °C.

Cabe resaltar la novedad de este trabajo y la falta de literatura científica publicada en torno a nanoestructuras de Li_2SnO_3 y la posterior caracterización de sus propiedades físicas.

7

Aplicaciones

de nanoestructuras de SnO_2 en la pasivación de superficies de Si y células solares híbridas

En este capítulo séptimo del presente trabajo de tesis doctoral, se describe la fabricación de materiales compuestos formados por un polímero (PEDOT:PSS) y nanoestructuras de SnO_2 (nanohilos o nanopartículas) y su depósito sobre sustratos de Si con el fin de estudiar las propiedades de pasivación superficial. También se ha realizado una prueba de concepto del funcionamiento de estos composites en una célula solar híbrida sencilla.

El trabajo recogido en este capítulo, se desarrolló durante las estancias con un total de siete meses de duración realizadas en el *Solar Department* del *Institut for Energy Technology* situado en Kjeller (Noruega), bajo la supervisión del Dr. Smagul Karazhanov.

7.1. Fabricación y caracterización de materiales compuestos

El objetivo de este estudio fue fabricar materiales compuestos (*composites*) de PEDOT: PSS funcionalizados con nanoestructuras (nanohilos o nanopartículas) de SnO₂. Dada nuestra experiencia previa en el crecimiento y caracterización de diversas micro- y nanoestructuras de óxidos semiconductores y aprovechando la experiencia del *Solar Department* del *Institut for Energy Technology* en todo aquello relacionado con las tecnologías del Si, se fabricaron diversos *composites* para estudiar la pasivación de superficies de Si y finalmente se diseñó un modelo sencillo de célula solar híbrida como prueba de concepto.

El polímero PEDOT:PSS utilizado (Sigma Aldrich, 1.1% en H₂O) es un polímero conductor tipo-p que presenta muy baja resistividad según el fabricante, $<100 \Omega/\text{sq}$.

Las primeras obleas con las que trabajamos fueron obleas de silicio tipo-n (Topsil GlobalWafers) con las características recogidas en la Tabla 2.2, que son las utilizadas comúnmente por otros autores en los trabajos previos sobre PEDOT:PSS en células solares,^{89-90, 288-289} ya que el polímero elegido presenta conductividad tipo p. Antes de trabajar con ellas, se depositó mediante *sputtering* en una de sus caras una capa de Si amorfo hidrogenado, a-Si:H, de unos 40 nm de espesor con el fin de que esa cara quedase pasivada con un material de referencia necesario para el cálculo de τ . El equipo de *sputtering* que se utilizó fue un Oxford Instruments plasmalab 133. Sobre la otra cara de la oblea de Si se depositó la capa activa mediante *spin-coating*, formada por una lámina del polímero PEDOT:PSS o un material compuesto por este polímero y nanoestructuras de SnO₂.

7.1.1. PEDOT:PSS sin nanoestructuras

En primer lugar se analizaron las propiedades pasivadoras de una lámina delgada de PEDOT:PSS. Las características básicas de este polímero conductor

tipo-p se detallan en el capítulo 2 de este trabajo de tesis doctoral. Para ello, el primer paso a realizar consistió en depositar la capa activa de PEDOT:PSS sobre la superficie a pasivar, la que no tenía depositada la capa de a-Si:H de la oblea de Si, para lo que se empleó la técnica *spin-coating*. Hay que destacar que sobre la superficie a pasivar de la oblea de Si existe una fina capa de óxido nativo, SiO_2 . Con el fin de lograr un buen recubrimiento, antes del depósito de la capa activa, se realiza una limpieza de la superficie de la oblea con isopropanol (IPA), ya que éste facilita el depósito homogéneo posterior al hacer la superficie del Si más hidrofílica, lo cual es muy adecuado teniendo en cuenta que el PEDOT:PSS se encuentra en disolución acuosa. El depósito de las capas activas mediante *spin-coating* se llevó a cabo mediante un proceso de centrifugado que contaba con tres etapas más un tratamiento térmico posterior, con el fin de evaporar el agua presente en la capa activa. Las obleas se colocan en un soporte del equipo indicado para ello que las sujeta mediante el vacío que genera una bomba a través de unos canales en forma de cruz presentes en el soporte. Los valores de velocidad angular y duración de cada una de las etapas seguidas en el proceso de depósito de las capas activas aparecen recogidos en la Tabla 2.3. Las etapas que forman el proceso de depósito de las capas activas son:

- 1ª etapa: llevada a cabo a 500 r.p.m. durante 2 s, llamada de inicialización, consiste en que la oblea comience a girar y el material en disolución se vaya repartiendo por la superficie.
- 2ª etapa: llevada a cabo a 3000 r.p.m. durante 30 s, consiste en el recubrimiento de la totalidad de la superficie por parte de la disolución.
- 3ª etapa: llevada a cabo a 4000 r.p.m. durante 40 s, consiste en la eliminación del excedente de material, por eso se lleva a cabo a mayor velocidad angular y durante más tiempo.

Del análisis mediante perfilometría se obtuvo que el grosor promedio de las capas activas depositadas era de ~ 120 nm. Una vez depositada la capa activa

se procedió a realizar un tratamiento térmico posterior para evaporar el agua presente. Con el fin de analizar si la temperatura del tratamiento térmico influía en las propiedades pasivadoras de las obleas se realizaron tratamientos térmicos de 20 min a temperaturas de entre 100 y 150 °C, cada 10 °C en un horno Termaks Series 9000. Los resultados que se obtuvieron no arrojaron diferencias significativas, por lo que se procedió a utilizar la temperatura de 120 °C de acuerdo con los precedentes encontrados en la literatura y que además no suponía un riesgo para la estabilidad térmica del PEDOT:PSS, cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura hasta los 130 °C, temperatura a partir de la cual comienza a disminuir.²⁹⁰ En la Fig. 7.1 se muestra un esquema de la muestra en estudio con las tres partes principales que la forman: la capa pasivadora de PEDOT:PSS depositada mediante spin-coating de ~120 nm, la oblea tipo-n de Si con un grosor de 300 μm , y la capa de a-Si:H de 40 nm depositada por sputtering en la cara posterior de la oblea de Si.

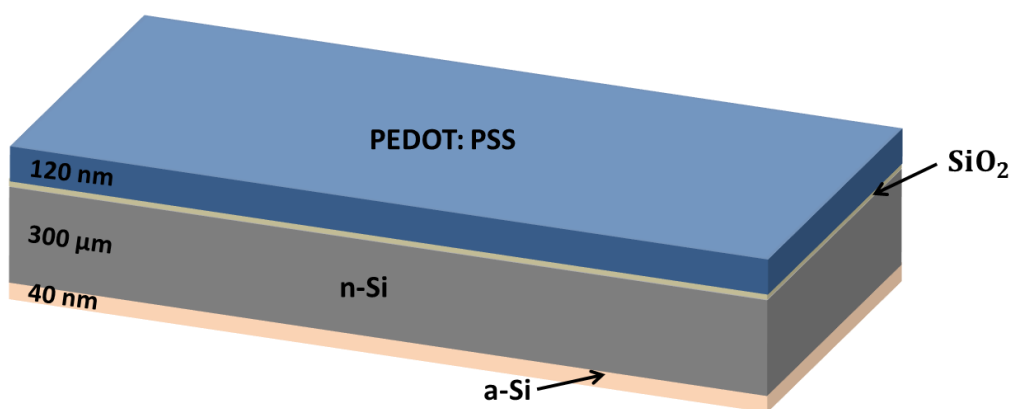


Figura 7.1. Esquema de la muestra PEDOT-n en estudio con las partes que la forman.

Una vez depositada la capa de PEDOT y realizado el tratamiento térmico posterior, se procedió al análisis de las propiedades pasivadoras de la misma, haciendo uso de la técnica PL-QSSPC en un equipo PL System LIS-R1 BT-imaging. Tal como se describió en el capítulo 2, esta técnica nos permite analizar tiempos de vida medio de portadores minoritarios (τ) con resolución espacial.

Para ello, las obleas son iluminadas frontalmente mediante un láser con una longitud de onda de 808 nm. Tras la iluminación, el equipo se encarga de medir el tiempo de vida medio de los portadores de carga fotogenerados a partir del análisis de la señal de fotoluminiscencia (PL) y de fotoconductancia (PC). Concretamente, el equipo mide la fotoconductividad de la muestra y esta la asocia al tiempo de vida medio de los portadores, que varía con el nivel de inyección. Para ser capaz de calcular el tiempo de vida medio de los portadores, el sistema necesita que se introduzcan ciertos parámetros característicos de las obleas en estudio: espesor, tipo de oblea (Si monocristalino o policristalino), tipo de conductividad (tipo-n o tipo-p) y resistividad. Una vez introducidos estos parámetros, el equipo procede a la iluminación de la muestra y a la obtención de las medidas de PL y PC.

El tiempo de vida medio total, o efectivo, (τ_{ef}) de los portadores viene dado por la expresión:²⁹¹⁻²⁹²

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{sup}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{(\tau_{fron} + \tau_{tras})}$$

$$\tau_{ef} = \frac{\tau_{bulk}(\tau_{fron} + \tau_{tras})}{\tau_{bulk} + \tau_{fron} + \tau_{tras}}$$

Donde τ_{bulk} es el tiempo de recombinación de los portadores en el material masivo, en nuestro caso el del Si de la propia oblea, τ_{sup} es el tiempo de recombinación de los portadores en la superficie que corresponde a la suma de los tiempos de recombinación de los portadores en cada una de las caras de la oblea, frontal (τ_{fron}) y trasera (τ_{tras}). Debido a que el tiempo de vida medio superficial de los portadores (tiempo que tardan los portadores fotogenerados en recombinarse en la superficie) depende de la pasivación de ambas caras de la oblea, durante los estudios de PL-QSSPC las muestras serán iluminadas secuencialmente por ambas caras.

Antes de mostrar los resultados de pasivación de nuestra capa de PEDOT:PSS se muestran los resultados de pasivación, Fig. 7.2, para una oblea de Si tipo-n con dos capas de a-Si:H depositadas por *sputtering* en cada una de las caras, utilizada como referencia. En la Fig. 7.2a vemos la imagen de PL de esta muestra, junto a la escala de colores que representa los valores de τ (μs). En la imagen de PL puede apreciarse que la oblea presenta una elevada homogeneidad, a excepción de las zonas cercanas a las aristas de la oblea, donde aparecen los efectos de borde que consisten en que a través de las aristas de la muestra se produce una rápida recombinación de los portadores, disminuyendo los τ obtenidos. Además, en esa imagen vemos como el valor máximo de τ en la zona central de la oblea es de en torno a 1 ms. En la Fig. 7.2b, por su parte, se puede observar como en la curva del tiempo de vida medio de los portadores frente al nivel de inyección se observa un máximo cercano a 1 ms.

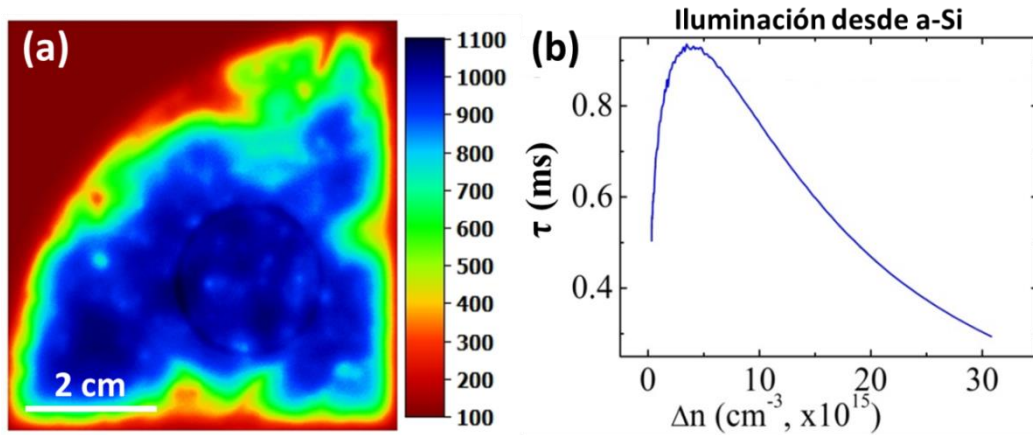


Figura 7.2. (a) Imagen de PL con una escala de colores en la que se representa el valor de τ (μs) para una oblea de Si tipo-n, iluminada frontalmente, pasivada con dos capas de a-Si:H de aproximadamente 40 nm. (b) gráfico de tiempo de vida medio de portadores frente a nivel de inyección.

Una vez estudiados los resultados para la muestra de referencia, a continuación se muestran, en la Fig. 7.3, los resultados de las medidas de PL-QSSPC obtenidos en la muestra PEDOT:PSS-n. En las Figs. 7.3a y 7.3b se

muestran la imagen de PL y su correspondiente gráfica de tiempo de vida medio de portadores (τ) frente a nivel de inyección (Δn), respectivamente, cuando la oblea se ilumina por la cara superior en la que está depositado el PEDOT:PSS. Por su parte, en las Figs. 7.3c y 7.3d se muestran la imagen de PL y su correspondiente gráfica de tiempo de vida medio de portadores frente a nivel de inyección, respectivamente, cuando la oblea se ilumina por la cara posterior en la que está depositada la capa de a-Si:H.

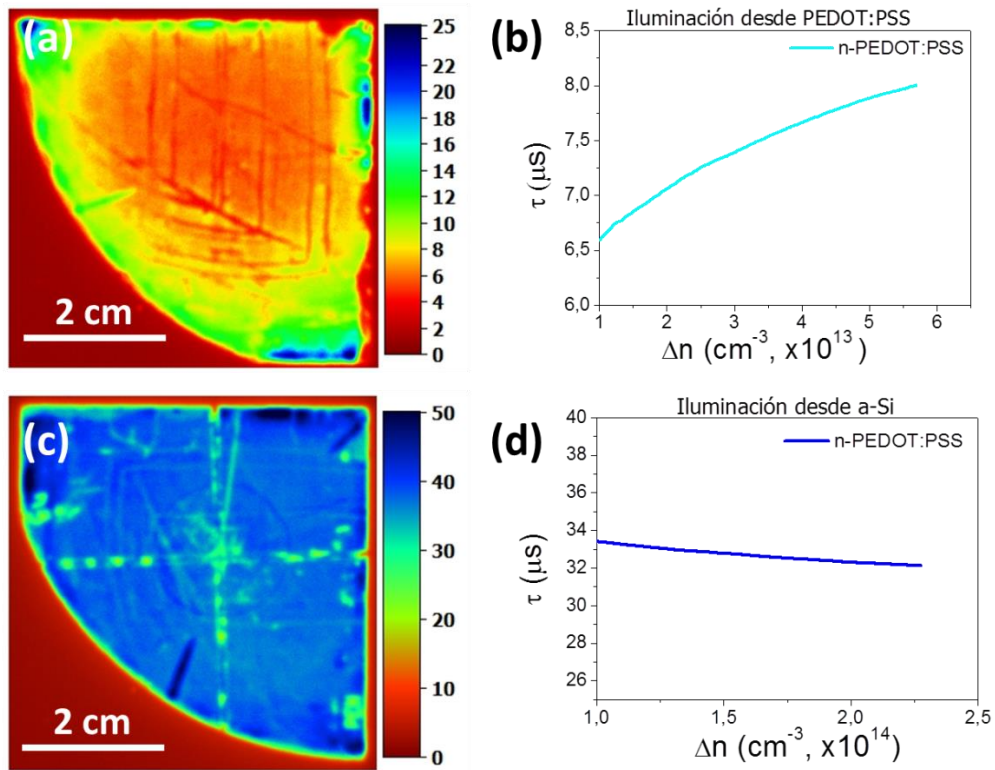


Figura 7.3. (a) Imagen de PL y (b) gráfico de tiempo de vida medio de portadores frente a nivel de inyección para una capa pasivadora de PEDOT:PSS depositada sobre una oblea de Si tipo-n, si la iluminación procede del lado pasivado con PEDOT:PSS. La imagen (c) y el gráfico (d) corresponden a la iluminación desde el lado pasivado con a-Si:H.

A la derecha de las imágenes de PL de las Figs. 7.3a y 7.3c se muestra una escala correspondiente a los valores de τ (μs). Si observamos las imágenes de PL vemos que las capas son razonablemente homogéneas, al menos en la zona

central de las mismas, lo que demuestra que el depósito de las capas se ha realizado correctamente. En las imágenes de PL se observa también la existencia de efectos de borde, explicados previamente. En la Fig. 7.3c, puede observarse la presencia de una cruz con un tiempo de vida medio inferior al resto de la oblea. Se trata de la marca que deja en la oblea el canal en forma de cruz, encargado de sujetar la oblea mediante vacío, durante el proceso de *spin-coating* al que se hizo referencia previamente. Por otra parte, a la vista de los resultados mostrados en las Figs. 7.3b y 7.3d, vemos que el tiempo de vida medio de los portadores (de unos pocos μs) no es muy bueno en ninguno de los casos, comparando con los valores típicos de una doble pasivación con a-Si:H, como la que aparece en la Fig. 7.2, que suele encontrarse en torno a los ms. Además, en las Figs. 7.3b y 7.3d, también se puede ver la gran diferencia existente entre los resultados de τ dependiendo del lado del que provenga la iluminación, presentando mucho mejor comportamiento pasivador, es decir, mayor valor de τ , el caso en que la iluminación proviene del lado con la capa de a-Si. De hecho, la diferencia entre uno y otro caso es en promedio de 37 μs a 7 μs , lo que supone una diferencia de $\sim 19\%$.

Por otra parte, también se estudió la posibilidad de trabajar con obleas de Si tipo-p, para analizar la influencia del tipo de sustrato en la pasivación, si bien los resultados esperados no eran buenos al presentar las dos partes de la intercara, PEDOT:PSS y Si, conductividad tipo-p. Las características de las obleas tipo-p utilizadas en este estudio están recogidas en la Tabla 2.2. A continuación, en la Fig. 7.4 se muestran los resultados pasivadores de una capa de PEDOT:PPS depositada sobre una oblea de Si monocristalino tipo-p.

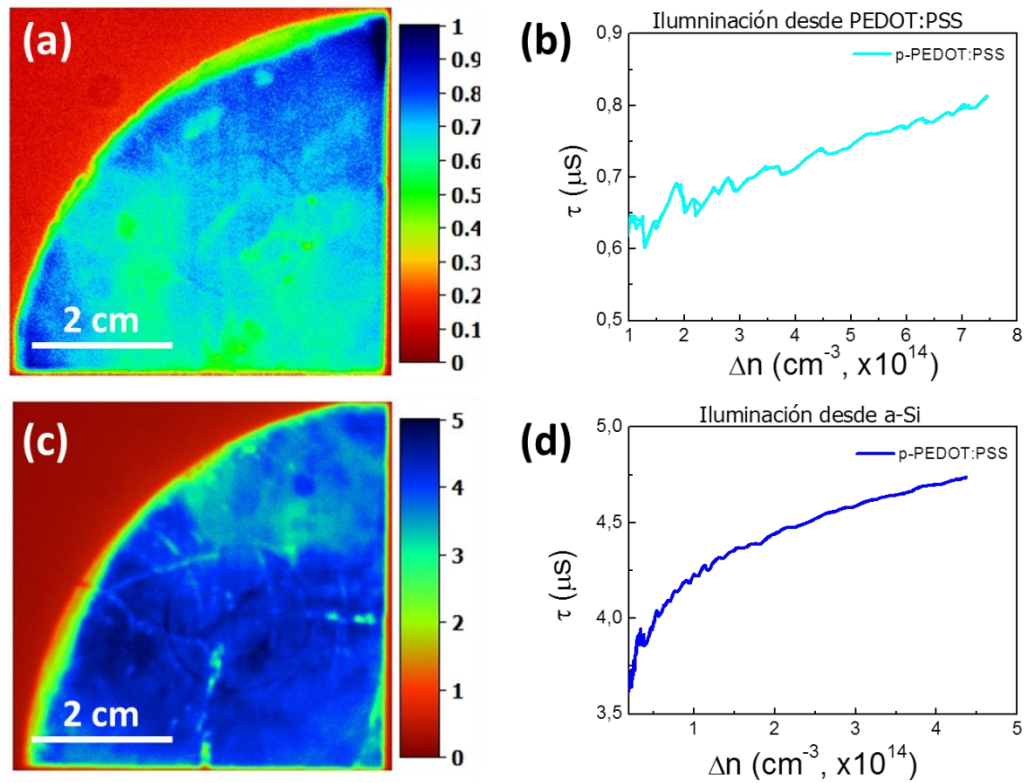


Figura 7.4. (a) Imágenes de PL y (b) gráfico de tiempo de vida medio de portadores frente a nivel de inyección para una capa pasivadora de PEDOT:PSS, en una oblea de Si tipo-p, si la iluminación procede del lado pasivado con PEDOT:PSS, o del lado con a-Si:H (c), (d).

A la vista de los resultados mostrados en la Fig. 7.4 vemos que en este caso el uso de obleas tipo-p no es adecuado, ya que los tiempos de vida medio obtenidos son muy bajos comparados con los obtenidos en obleas de Si tipo-n. En este caso, los valores promedios de τ se encuentran en torno a 0.6 μs en el caso de que la iluminación provenga desde el lado del PEDOT y 4 μs si la iluminación proviene del lado del a-Si lo que supone una diferencia de un 14% en el segundo, a diferencia de los valores obtenidos en obleas tipo-n de en torno a un 19%. El hecho de obtener unos resultados de τ notablemente inferiores nos hizo continuar el resto del estudio con obleas tipo-n.

7.1.2. PEDOT:PSS funcionalizado con nanohilos de SnO_2

Una vez comprobada la actividad pasivadora de una capa de PEDOT:PSS, el tipo correcto de obleas a utilizar, y el tratamiento térmico de secado idóneo, ya nos encontrábamos en condiciones para proceder a la fabricación de un *composite* de PEDOT:PSS funcionalizado con los nanohilos de SnO_2 sin dopar, cuya fabricación y caracterización se ha descrito en el capítulo quinto del presente trabajo de tesis doctoral. La decisión de utilizar nanohilos se apoyaba en el hecho de que esta morfología es muy adecuada para la fabricación de *composites* debido a su alta relación de aspecto, como han publicado diversos autores.²⁹³⁻²⁹⁴ Para poder fabricar el *composite*, el primer paso consiste en la realización de una dispersión de los nanohilos en el PEDOT:PSS, que se encuentra en disolución acuosa. Esta dispersión se realizó con una concentración de 0.5% en peso de los nanohilos de SnO_2 . Una vez introducida la cantidad deseada de nanohilos en un vial que contenía la cantidad proporcional de PEDOT:PSS en disolución acuosa, procedíamos a homogeneizar la muestra mediante ultrasonidos. Cuando este paso está finalizado, procedemos al depósito de la lámina delgada del material compuesto por *spin-coating* sobre una oblea de Si tipo n, de forma análoga al proceso descrito previamente. En la Fig. 7.5 se muestra un esquema de la muestra en estudio con las partes que la forman.

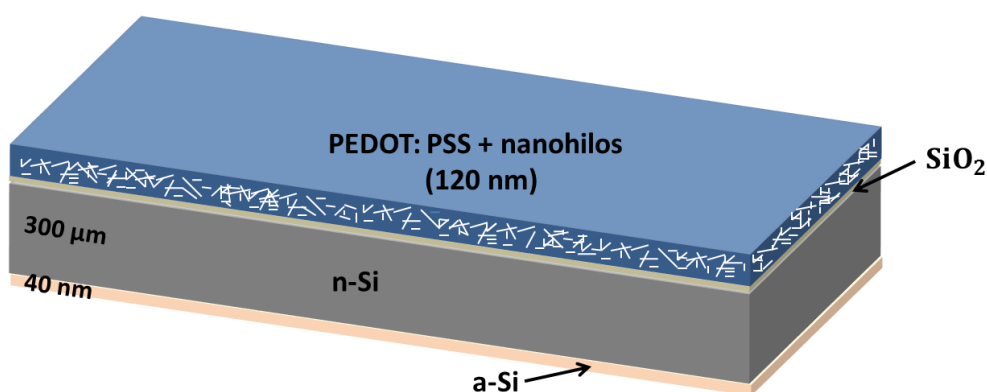


Figura 7.5. Esquema de la muestra NW-Sn0.5-n con las distintas partes que la componen.

Una vez depositada la capa activa de ~ 120 nm y tras llevar a cabo el tratamiento térmico a 120°C durante 20 min., procedimos a analizar las propiedades pasivadoras de la muestra NW-Sn0.5-n. Los resultados de fotoluminiscencia y del tiempo de vida medio de portadores, cuando se ilumina la muestra por el lado de la capa de a-Si:H, aparecen recogidos en la Fig. 7.6. En este caso sólo se muestran los resultados obtenidos cuando la iluminación se produce por el lado del a-Si:H, que son los más elevados.

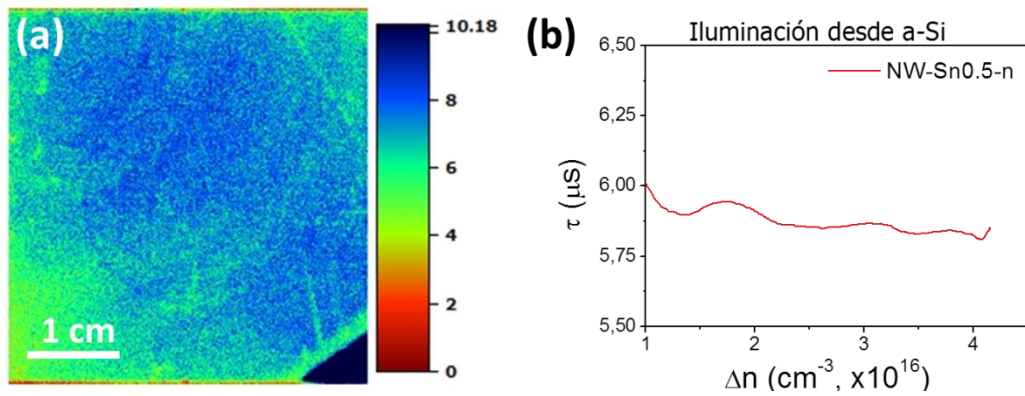


Figura 7.6. Resultados de (a) PL y (b) gráfico de tiempo de vida medio de portadores frente a nivel de inyección en la muestra NW-Sn0.5-n con la iluminación desde el lado del a-Si:H.

En la Fig. 7.6a se muestra la imagen de PL adquirida en la muestra NW-Sn0.5-n. Esta imagen es un detalle de la parte central del cuarto de oblea que se estudió, ya que esta era la única parte que presentaba cierta homogeneidad, debido a que los efectos de borde en esta muestra eran aún mayores que en los casos previos, porque parte de los nanohilos se acumulaban en la zonas exteriores durante los depósitos mediante *spin-coating*. Por su parte, a partir del gráfico de la Fig. 7.6b se obtiene un valor promedio del tiempo de vida medio de portadores en torno a $\sim 5.8 \mu\text{s}$. Cuando la iluminación se produce por el lado del *composite*, el valor obtenido en promedio del tiempo de vida medio de los portadores es de $\bar{\tau} = 0.9 \mu\text{s}$. Como vemos, los resultados obtenidos como capa pasivadora en superficies de Si para este *composite*, de PEDOT:PSS funcionalizado con nanohilos de SnO_2 , son mucho peores que los de una capa de PEDOT:PSS sin

funcionalizar. A pesar de todas las precauciones tomadas, los nanohilos no se dispersan bien y forman aglomerados, hecho que provoca la baja homogeneidad al depositar las capas y el bajo tiempo de vida medio de los portadores, como se observa en la Fig. 7.6.

Debido a que el comportamiento del *composite* fabricado con nanohilos no mejora el comportamiento del PEDOT:PSS como capa pasivadora, decidimos utilizar nanoestructuras más pequeñas y que se dispersaran mejor intentando evitar la creación de aglomerados. Por todo ello, decidimos trabajar con nanopartículas.

7.1.3. PEDOT:PSS funcionalizado con nanopartículas de SnO_2

Procedimos a fabricar un *composite* de PEDOT:PSS funcionalizado con nanopartículas de SnO_2 sin dopar. Como ya se explicó en el capítulo segundo de este trabajo de tesis doctoral, las nanopartículas utilizadas en este trabajo se fabricaron en colaboración con María Taeño y el Dr. Julio Ramírez Castellanos del Departamento de Química Inorgánica I de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la supervisión del. Las nanopartículas fueron fabricadas por el método de hidrólisis, que aparece detallado en el capítulo segundo de este trabajo. Estas nanopartículas fueron caracterizadas mediante XRD en un equipo PANalytical X'Pert Powder en el CAI de rayos-X de la UCM y mediante HRTEM en un equipo JEOL 300 FEG en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica. En la Fig. 7.7 se muestra el patrón de rayos-X adquirido en las nanopartículas de SnO_2 y una imagen de TEM de alta resolución de las mismas.

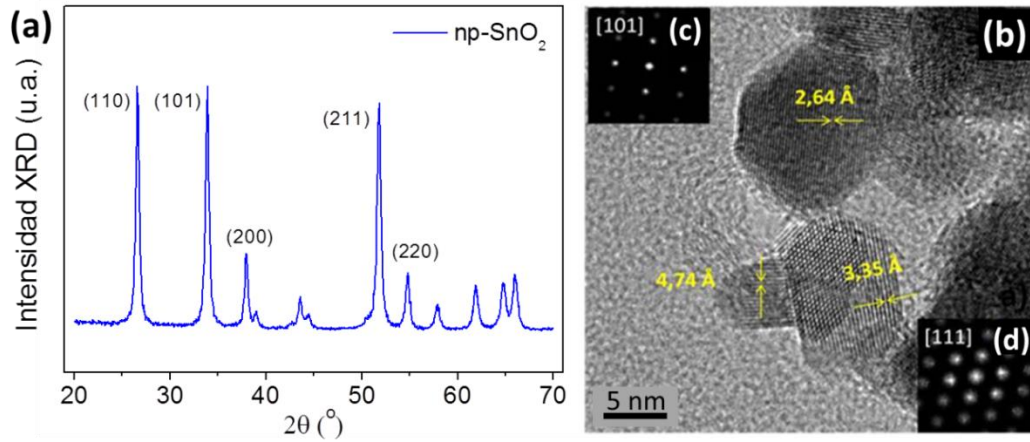


Figura 7.7. (a) Patrón de XRD de las nanopartículas de SnO₂. (b) Imagen de TEM de algunas de ellas con sus patrones SAED correspondientes.

En la Fig. 7.7a se muestra el patrón de XRD adquirido en las nanopartículas que corresponde con la estructura tetragonal rutilo del SnO₂. En este patrón destacan los picos correspondientes a los planos (110) y (101). Además, no se observa la presencia de otros compuestos en el patrón de XRD. Se ha utilizado también la fórmula de Scherrer para conocer el tamaño promedio de las nanopartículas. La fórmula de Scherrer viene dada por:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Donde L es tamaño medio de grano, en este caso, diámetro de las nanopartículas, K es una constante adimensional llamada *factor de forma*, en el caso de cristales con forma esférica, como es el caso, toma el valor 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos-X, B es la anchura a media altura (FWHM) expresada en radianes, y θ es el ángulo de Bragg en grados. Mediante este estudio, se han obtenido unos valores promedio de 5-8 nm de diámetro para estas nanopartículas de SnO₂. Por otro lado, en la Fig. 7.7b se muestra una imagen de TEM de algunas de las nanopartículas de SnO₂, en las que se puede observar que presentan tamaños comprendidos entre 5 y 8 nm, de acuerdo con las medidas de XRD. En los

detalles insertados aparecen los patrones SAED obtenidos con las direcciones indexadas. Concretamente, el patrón de SAED de la esquina superior izquierda marcado con la letra c) a lo largo del eje de zona [101] corresponde a la nanopartícula que presenta una distancia interplanar de 2.64 \AA , mientras que el marcado con la letra c) a lo largo del eje [111] corresponde a la nanopartícula que presenta una distancia interplanar de 3.35 \AA correspondiente al plano (110). Aparece además una tercera nanopartícula en la que aparece marcada una distancia interplanar de 4.74 \AA correspondiente al plano (001) de la estructura rutilo del SnO_2 .

Una vez caracterizadas las nanopartículas, se procedió a la fabricación del *composite* de PEDOT:PSS funcionalizado con las mismas. Para ello se procedió de forma análoga a lo descrito anteriormente para el caso de los nanohilos. Se realizaron distintas disoluciones de nanopartículas en la parte proporcional de PEDOT:PSS y se añadió en todos los casos, un 1% en peso de EG a la disolución con el fin de evitar aglomerados.

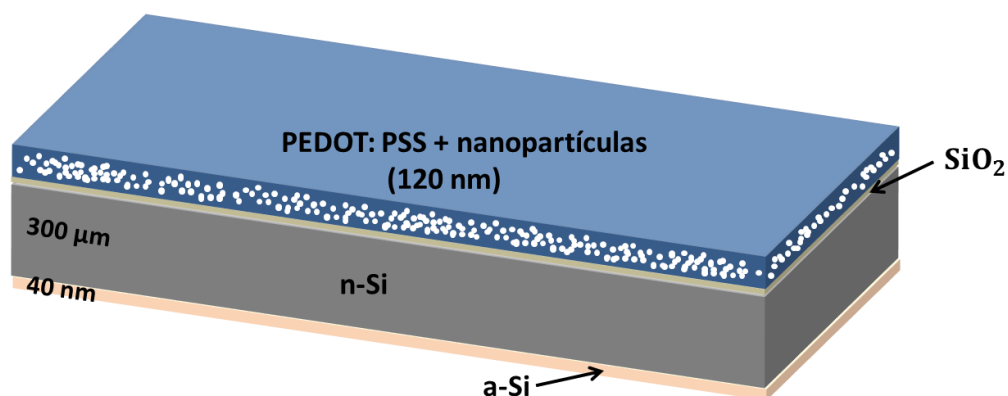


Figura 7.8. Esquema de la muestra con la capa activa de PEDOT:PSS y nanopartículas de SnO_2 con las diferentes partes que la forman.

En la Fig. 7.8 se muestra un esquema de las muestras a estudio fabricadas con nanopartículas, en la que se aprecia las tres partes que forman las mismas con sus correspondientes espesores. Se fabricaron *composites* con diferentes

concentraciones en peso de nanopartículas de SnO_2 , con el fin de estudiar sus posibles efectos en la pasivación de superficies de Si. Concretamente, se fabricaron *composites* de PEDOT:PSS funcionalizados con nanopartículas, con las siguientes concentraciones de las mismas: 0.25, 0.5, 1, 3 y 5% en peso. Después, de proceder a la dispersión de las nanopartículas en la disolución mediante ultrasonidos, se depositaron las capas activas mediante *spin-coating*, siguiendo el mismo procedimiento que en los casos anteriores, y se llevaron a cabo los tratamientos térmicos posteriores, con las condiciones previamente descritas, de 120 °C durante 20 minutos. Una vez fabricadas las muestras, se procedió a la caracterización de las propiedades pasivadoras de los *composites* mediante la técnica PL-QSSPC, de forma análoga a los casos anteriores.

En la Fig. 7.9 se muestran las imágenes de PL de algunas de las muestras con el fin de observar su comportamiento pasivador en función de las diferentes concentraciones de nanopartículas presentes en ellas, según el lado del que provenga la iluminación. Concretamente, se presentan las muestras con 0, 0.5 y 3% en peso de nanopartículas. Nótese que la muestra con el 0% en peso de nanopartículas corresponde a la capa activa de PEDOT:PSS sin funcionalizar utilizado como referencia, es decir, es la muestra PEDOT:PSS-n sin nanopartículas. Las Figs. 7.9a y 7.9b corresponden a la muestra PEDOT:PSS-n. En las Figuras 7.9c y 7.9d, por su parte, se muestran las imágenes de PL de la muestra Np-Sn0.5-n, mientras que las Figuras 7.9e y 7.9f corresponden a la muestra Np-Sn3-n. Como se puede observar en las imágenes de la Fig. 7.9, la muestra que presenta mayor homogeneidad y mayor tiempo de vida medio de portadores es la Np-Sn0.5-n, hecho que será discutido más adelante. Cabe resaltar además, la buena respuesta que obtuvimos en esa muestra en ambos casos de iluminación, lo que supone un comportamiento pasivador mucho más adecuado, ya que los tiempos de vida medio de los portadores son más largos al iluminar la muestra por ambos lados lo que implica que la recombinación superficial de portadores se está reduciendo en ambas caras de la oblea. De entre las otras dos

muestras, la que contiene el *composite* con nanopartículas al 3% presenta mejores resultados que la que sólo contiene la capa activa de PEDOT:PSS sin funcionalizar.

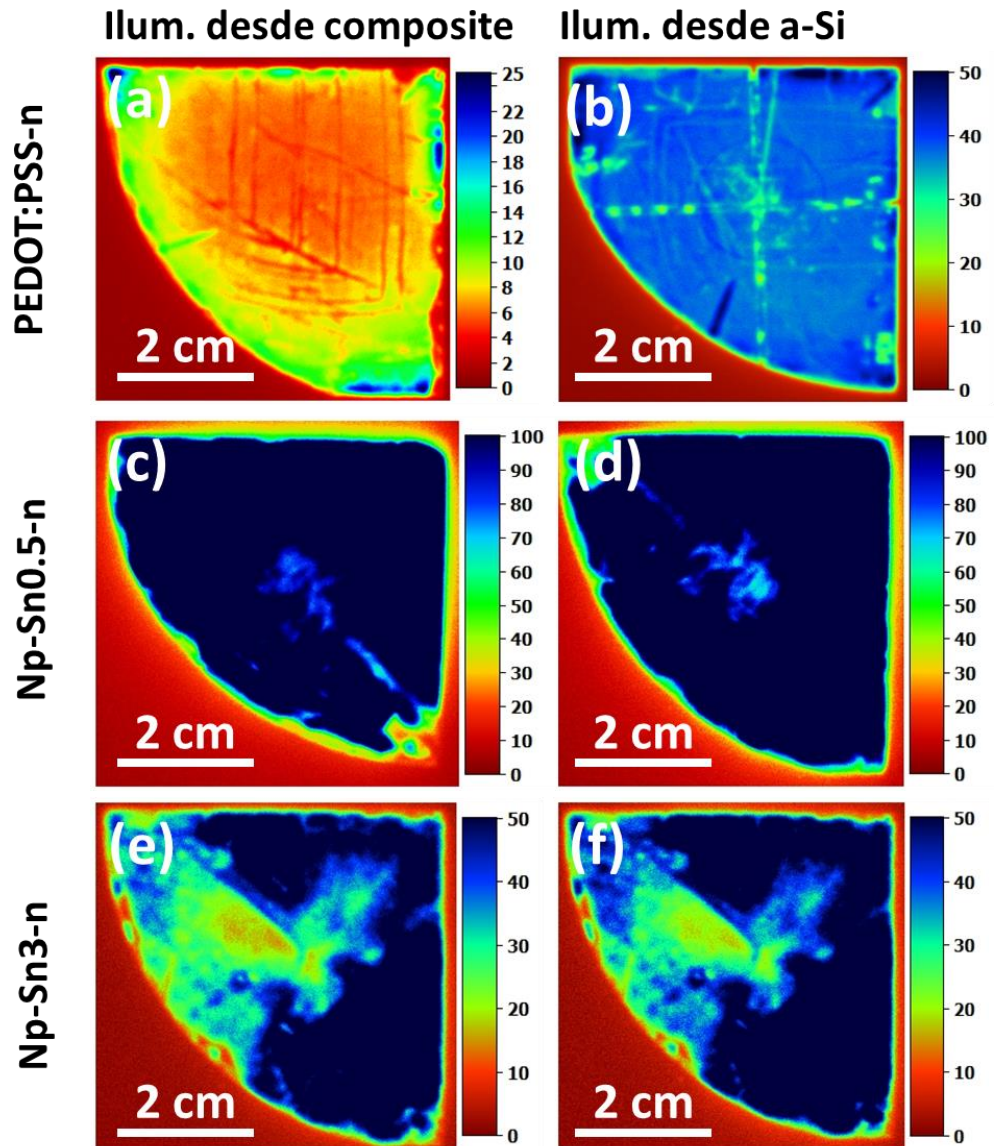


Figura 7.9. Imágenes de PL de las muestras funcionalizadas con (a), (b) 0, (c), (d) 0.5 y (e), (f) 3% en peso de nanopartículas de SnO_2 , según las dos condiciones de iluminación.

Los valores máximos de τ obtenidos para las diferentes muestras en función de la concentración de nanopartículas en % en peso y del lado del que provenga la iluminación aparecen recogidos en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Valores máximos de los tiempos de vida medio de portadores en las distintas muestras.

| Muestra | τ (μs) | τ (μs) |
|--------------------|--------------------------|-------------------------------|
| | Illum. desde a-Si | Illum. desde <i>composite</i> |
| PEDOT:PSS | 50 | 15 |
| Np-Sn0.25-n | 116 | 112 |
| Np-Sn0.5-n | 276 | 269 |
| Np-Sn1-n | 167 | 160 |
| Np-Sn3-n | 101 | 89 |
| Np-Sn5-n | 110 | 92 |

A continuación, en la Fig. 7.10, se representan los valores máximos de los tiempos de vida medios de los portadores obtenidos para los diferentes *composites* fabricados con las distintas concentraciones de nanopartículas recogidos en la Tabla 7.1. Como puede apreciarse en la Fig. 7.10, se muestran los valores máximos de tiempos de vida medios de portadores adquiridos según las dos situaciones de iluminación para las distintas concentraciones de nanopartículas en el *composite*. Vemos que los tiempos de vida medios de los portadores obtenidos son mucho más elevados que en los casos anteriores, es decir que en el caso de la capa activa de PEDOT:PSS sin funcionalizar y que el caso del *composite* con nanohilos. Por otra parte, vemos que la concentración de nanopartículas que presenta mayores valores de τ y por tanto con mejores propiedades pasivadoras es la de 0.5% en peso, seguida de las concentraciones de 1 y 0.25% respectivamente, y las de 3 y 5% en peso, donde parece que alcanzamos prácticamente un estado de saturación de τ . Vemos además, como las

diferencias entre los τ estimados dependiendo del lado de la iluminación son mucho menores que en los casos anteriores, para todas las concentraciones, lo que demuestra un comportamiento pasivador mejor. Concretamente, el valor máximo del tiempo de vida medio de los portadores, que se obtuvo para la muestra np-Sn0.5-n, nos dio un valor de $\sim 276 \mu\text{s}$, el cual se aproxima a los “valores comerciales” con doble pasivación mediante capas de a-Si ($\sim 1 \text{ ms}$), como el que mostramos en la Fig. 7.2. Este hecho será discutido en más profundidad, con el fin de analizar las ventajas de nuestro proceso teniendo en cuenta estos valores obtenidos.

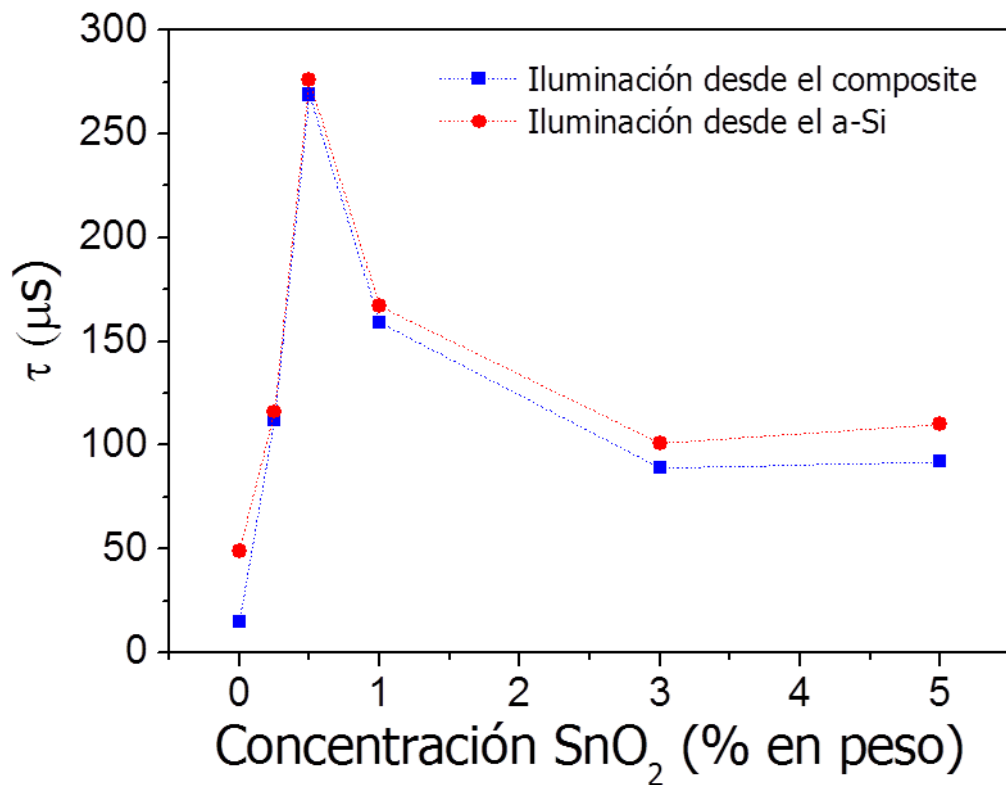


Figura 7.10. Valores máximos de τ para los *composites* fabricados con las distintas concentraciones de nanopartículas de SnO_2

Con el fin de llegar a un mayor entendimiento de la mejora de las propiedades de pasivación producidas al funcionalizar los *composites* con nanopartículas de SnO_2 , las propiedades ópticas, composicionales y estructurales de las capas funcionalizadas con nanopartículas de SnO_2 han sido estudiadas y comparadas con el PEDOT:PSS sin funcionalizar, haciendo uso de las técnicas de absorción óptica, EDS y Espectroscopía Raman, respectivamente.

7.1.3.1. Medidas de absorción óptica

Para llevar a cabo medidas de absorción óptica, las distintas capas activas fueron depositadas mediante spin-coating en sustratos de vidrio, como se muestra en las Figs. 7.11a y 7.11b. Estas medidas de absorción óptica se llevaron a cabo en una espectrofotómetro VIS-UV Ocean Optics DH-2000 con una lámpara de W para operar entre 360-2500 nm y una de deuterio para operar entre 210-400 nm, y aparecen presentadas en la Fig 7.11c. En las imágenes ópticas de las Figs. 7.11a y 7.11b se observan las capas depositadas en sustratos de vidrio para la realización de las medidas de absorción óptica. Todas las muestras presentan un elevado nivel de transparencia en el rango visible. Como se observa en la Fig 7.11c la absorción óptica en el rango visible de las capas activas de PEDOT:PSS sin funcionalizar, y en el *composite* con nanopartículas de SnO_2 , es inferior al 10%. Todas las muestras presentan una absorción elevada en el rango UV del espectro. Esta absorción óptica aumenta ligeramente con la longitud de onda hasta los 1600 cm^{-1} , donde comienza a disminuir. La absorción óptica es ligeramente superior en la muestra Np-Sn0.5, que en la capa activa de PEDOT:PSS sin funcionalizar, lo cual es esperable teniendo en cuenta la presencia de las nanopartículas en la primera.

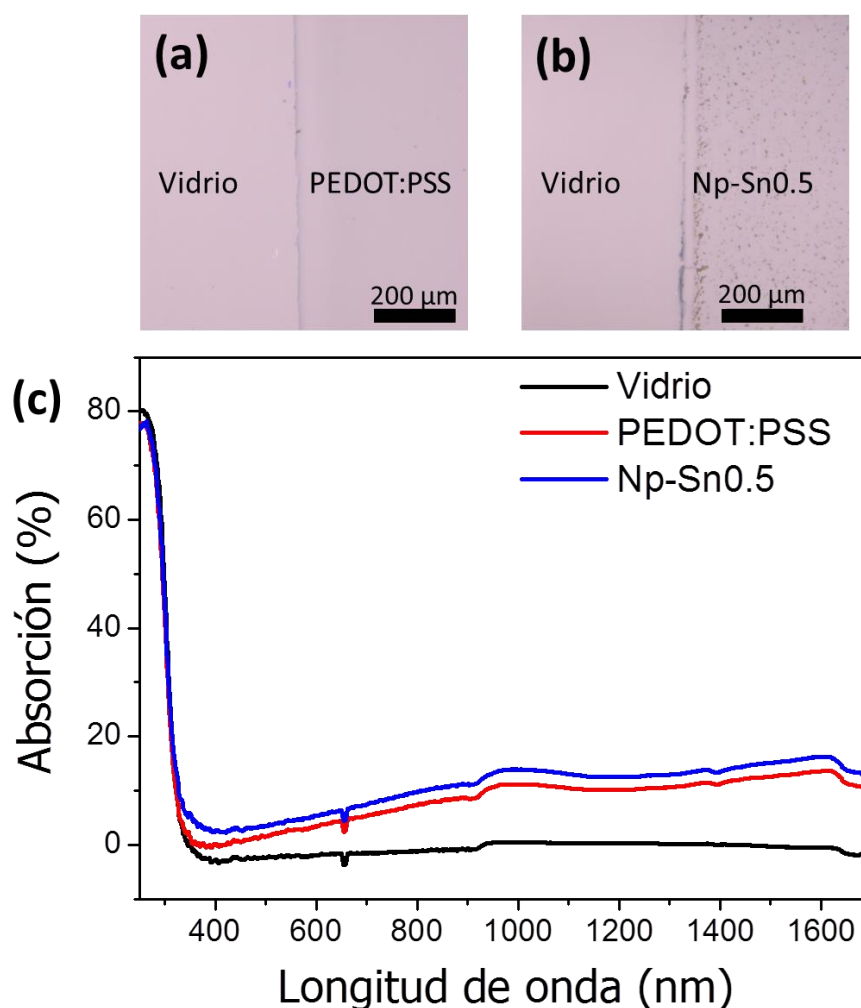


Figura 7.11. (a), (b) Imágenes ópticas de las muestras PEDOT:PSS y Np-Sn0.5, respectivamente, depositadas sobre vidrio. (d) Espectros de absorción óptica de las capas activas de PEDOT:PSS sin funcionalizar y funcionalizada con nanopartículas de SnO_2 . Se incluye también el espectro de absorción óptica del vidrio como referencia.

7.1.3.2. Dispersión de rayos-X en energías (EDS)

La composición química de la muestra funcionalizada con la máxima concentración de nanopartículas de SnO_2 (5% en peso) ha sido analizada mediante EDS, con la ayuda de un equipo Bruker AXS 4010 en un microscopio SEM Leica 440 Steroscan. Los resultados de EDS aparecen presentados en la Fig. 7.12.

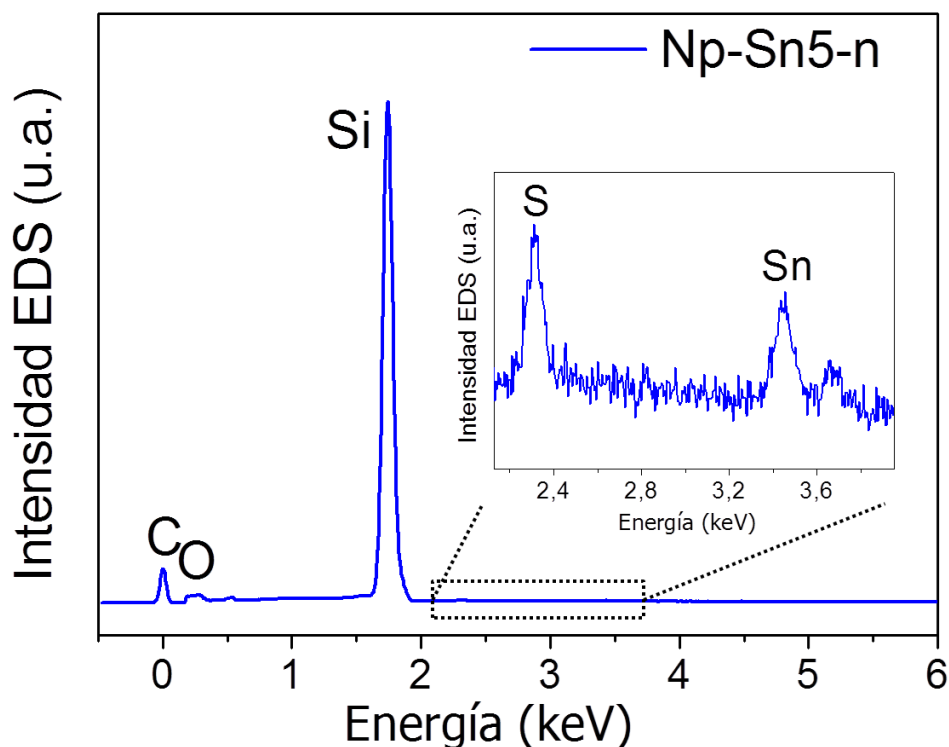


Figura 7.12. Espectro de EDS adquirido en la muestra Np-Sn5-n.

Estas medidas composicionales y las medidas de los modos vibraciones mediante espectroscopía Raman se llevaron a cabo en las muestras funcionalizadas con mayor cantidad de nanopartículas dado que el objetivo era tener una buena señal para poder caracterizarlas adecuadamente. En el espectro de la Fig. 7.12 se muestra la medida de EDS adquirida en la muestra Np-Sn5-n. En este espectro se detectó carbono, oxígeno, silicio, azufre, y estaño. El carbono y el azufre provienen del PEDOT:PSS, el oxígeno tanto del polímero como de las nanopartículas, mientras que el estaño proviene de las nanopartículas. La señal de Sn que se detectó era homogénea en la superficie, lo que apunta a que la distribución de las nanopartículas en el composite era bastante homogénea.

7.1.3.3. Espectroscopía Raman

Por otro lado, se estudió la configuración estructural de estas muestras mediante espectroscopía Raman. Estas medidas se llevaron a cabo en un microscopio confocal Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 equipado con un láser He-Ne de 633nm (Rojo, Visible).

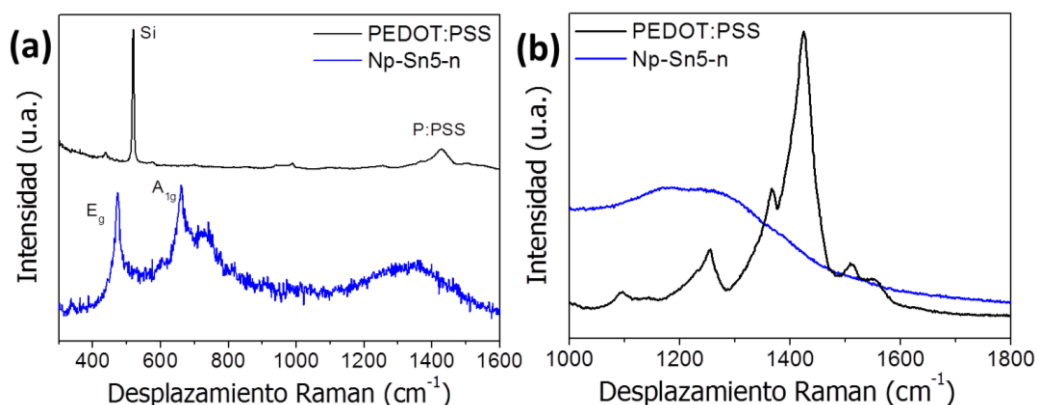


Figura 7.13. (a) Espectros Raman de las muestras de PEDOT:PSS-n sin funcionalizar y del *composite* Np-Sn5-n. (b) Detalle ampliado de la zona a mayores energías comprendida entre 1000–1800 cm^{-1} .

En la Fig. 7.13a se muestran los espectros Raman de las muestras de PEDOT:PS sin funcionalizar y del *composite* Np-Sn5-n. En el caso del PEDOT:PSS, puede observarse su característico espectro correspondiente a la estructura benzoica, con la principal banda en torno a 1400-1500 cm^{-1} , que aparece ampliada en la Fig. 7.13b. Por otro lado, en el caso del *composite* funcionalizado con nanopartículas de SnO_2 , no se observan nítidamente los modos vibracionales originales del PEDOT:PSS, y sí algunos de los modos correspondientes a nanopartículas de SnO_2 con estructura rutilo ($E_g=474 \text{ cm}^{-1}$ y $A_{1g}=633 \text{ cm}^{-1}$). Concretamente, los modos vibracionales del PEDOT:PSS aparecen modificados convirtiéndose en una banda ancha entre 1100 y 1500 cm^{-1} . En el *composite* Np-Sn5-n la banda asociada a la estructura benzoica del PEDOT:PSS no aparece bien definida, estando además desplazada a menores

energías, lo que nos hace pensar en que existe cierta interacción entre el polímero y las nanopartículas, y no que se trata de la mera suma de los componentes. En la muestra Np-Sn5-n también se observa un hombro en torno a 700 cm^{-1} cuyo origen puede atribuirse a una deformación de algunos modos vibracionales de la estructura del PEDOT:PSS o a la activación del modo infrarrojo A_{2u} (705 cm^{-1}) de la estructura rutilo del SnO_2 . Además, en las muestras también aparece el pico correspondiente al Si cristalino (520 cm^{-1}) proveniente del sustrato.

7.1.4. Estudio de pretratamientos en las obleas de Si

Una vez realizado este estudio, con el fin de optimizar los resultados de pasivación de nuestro sistema, se estudió la posibilidad de realizar un pre-tratamiento de la superficie de Si previo a la deposición de las capas activas. Para la realización de este estudio se utilizaron las condiciones de depósito de la muestra Np-Sn0.5-n, ya que era la que presentaba mejores resultados pasivadores. El pre-tratamiento consiste en un lavado de las obleas de Si con HF diluido al 5%. Este procedimiento es el más utilizado en la industria a gran escala del Si para obtener una superficie de las obleas limpia, químicamente estable y uniforme a nivel atómico al eliminar la capa de óxido nativo y obtener una superficie de Si pasivada por hidrógeno.²⁹⁵ Nuestro estudio trata de comparar los resultados en pasivación de tres muestras distintas en las que se depositó una capa del *composite* Np-Sn0.5-n sobre una oblea: i) sin pre-tratamiento (no-HF), ii) inmediatamente sobre una oblea lavada con HF (HF+0h), iii) y dos horas después del lavado con HF (HF+2h). Los lavados con HF, así como las dos horas de reposo, se llevaron a cabo en la sala limpia del laboratorio del *Solar Department* del *IFE*. Las obleas de Si sobre las que no se ha realizado lavado con HF, empleadas como sustratos, así como aquellas que tras el lavado se dejan reposar en la sala blanca, presentan una capa de óxido de Si nativo de unos 2-2.5 nm ya que el crecimiento de este óxido llega a su máximo espesor alrededor de las 2h después de estar expuesto a la atmósfera.²⁸⁸ Las propiedades de pasivación de

estas obleas fueron analizadas y comparadas entre sí. En la Fig. 7.14 se muestran los resultados.

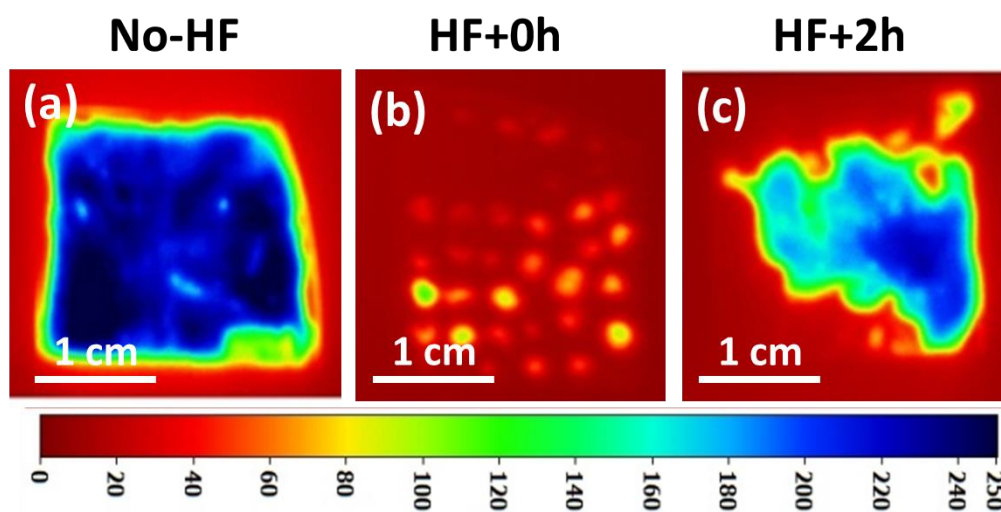


Figura 7.14. Resultados de pasivación del *composite* Np-Sn0.5-n al ser depositado en (a) una oblea sin lavar, (b) inmediatamente después del lavado con HF de la oblea y (c) tras dos horas en la sala limpia posteriormente al lavado con HF de la oblea de Si.

En la Fig. 7.14 se muestran los resultados de pasivación del *composite* Np-Sn0.5-n al ser depositado en (a) una oblea sin lavar, (b) inmediatamente después del lavado con HF de la oblea y (c) tras dos horas en la sala limpia posteriormente al lavado con HF de la oblea de Si. Los valores obtenidos de τ en promedio para las distintas muestras aparecen recogidos en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Valores promedio de los tiempos de vida medio de portadores en las distintas muestras.

| τ (μs) | No-HF | HF+0h | HF+2h |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| | 242 | 25 | 222 |

Puede observarse que los mejores resultados de pasivación, y por tanto los valores de τ más altos, 242 μs , se obtienen cuando la oblea no se somete a ningún

lavado con HF (Fig. 7.14a), lo que abarata y simplifica aún más el proceso de fabricación. Por otro lado, entre las muestras lavadas con HF, aquella que tras el lavado es oxidada de forma natural en la sala limpia durante 2h (Fig. 7.14c.) muestra también un buen comportamiento pasivador, 222 μ s, aunque no tan bueno como la muestra sin pre-tratamiento. Sin embargo, la muestra sobre la que se depositó la capa activa inmediatamente después del lavado con HF muestra un valor de τ muy bajo, 25 μ s, lo que supone una rápida recombinación de los portadores, no siendo capaz de pasivar adecuadamente la superficie del Si. Teniendo en cuenta estos resultados, todo apunta que la capa de óxido nativo, SiO₂, resulta beneficiosa para la pasivación.

Por otro lado, se utilizó etilenglicol (EG) con el fin de mejorar la dispersión de las nanopartículas en la disolución evitando la formación de agregados durante el depósito de las capas mediante spin-coating, lo que resultó en una mejora en la homogeneidad de las capas depositadas. Además, el uso de EG puede mejorar las propiedades eléctricas de conducción del polímero ya que promueve la alineación de las cadenas poliméricas. Sin embargo, no se observaron variaciones en la respuesta pasivadora de las muestras en función de si estas contenían EG, y ambos tipos de muestras presentaban buena homogeneidad.

Debido a esto, con el fin de simplificar el proceso de depósito, no se realizó ningún lavado con HF ni se añadió EG a la disolución que contenía las nanopartículas. Este hecho hace atractivo este método de pasivación, ya que la técnica de spin-coating tiene la gran ventaja respecto a las técnicas en vacío, que ésta implica reducidos costes, facilidad y rapidez en los procedimientos, no son necesarios pretratamientos de la superficie y la deposición de las capas puede realizarse a temperatura ambiente.

7.1.5. Prueba de concepto: Sencillo modelo de célula solar híbrida

Teniendo en cuenta los resultados mostrados hasta ahora, el siguiente paso consistió en el desarrollo de un sencillo modelo de célula solar híbrida orgánica-inorgánica, inspirándonos en algunos trabajos ya publicados,^{89-90, 288-289} bajo la supervisión del Dr. Smagul Karazhanov y en colaboración con el Dr. G. Cristian Vásquez. Esta célula consiste básicamente en la unión p-n formada por la oblea tipo-n de Si y la capa activa de PEDOT:PSS, tipo-p, funcionalizada con nanopartículas de SnO_2 . Se fabricó otra sin nanopartículas con el fin de comparar. Los pasos en los que consistió la fabricación de este dispositivo se recogen a continuación:

- Depósito de una capa de 40 nm de a-Si:H por *sputtering*, en un equipo Oxford Instruments plasmalab 133, sobre la cara trasera de una oblea tipo-n de Si.
- Cortado de las obleas en forma cuadrada con dimensiones de 3.5x3.5 cm, con ayuda de un láser Rofin RSM 20E/SHG.
- Lavado de la oblea con HF diluido al 5%, con el fin de eliminar la capa de óxido nativo presente en la cara frontal.
- Las obleas permanecieron en la sala blanca durante 24h con el fin de que creciera la capa de SiO_2 lo más limpia posible de contaminantes.
- Evaporación del contacto trasero de Ag sobre la capa de a-Si, con ayuda de una evaporadora Kurt j. Lesker Nano 36.
- Depósito de la capa activa de PEDOT:PSS o *composite* Np-Sn0.5-n mediante *spin-coating*.
- Tratamiento térmico a 120 °C durante 20 minutos en un horno Termaks Series 9000.
- Evaporación del contacto frontal de Ag, compuesto por una *busbar* y varios *fingers*, con la ayuda de una máscara, en la evaporadora antes mencionada.

Como puede observarse, a pesar de tratarse de un modelo muy sencillo de célula solar, la fabricación de un dispositivo de estas características requiere de un número elevado de etapas, lo que dificulta el proceso y repercute en el funcionamiento final del mismo.

En la Fig. 7.15 se muestra un esquema del sencillo modelo de célula solar híbrida orgánica-inorgánica, compuesta por una oblea de Si tipo-n y el *composite* Np-Sn0.5-n, con las partes que la forman.

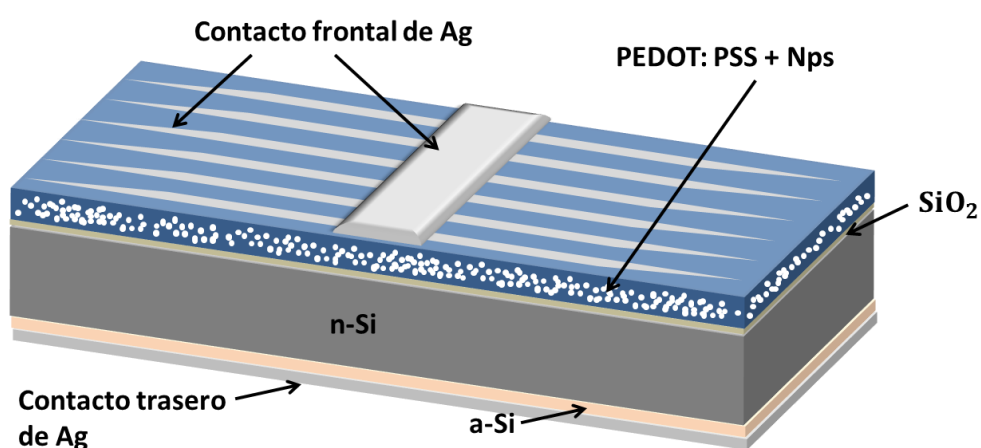


Figura 7.15. Esquema del sencillo modelo de célula solar híbrida con las partes que la forman.

A continuación, en la Fig. 7.16 se muestran unas imágenes de la célula solar y de cómo se midieron las curvas I-V haciendo uso de un equipo Signatone 393-J, así como los algunos resultados de las medidas.

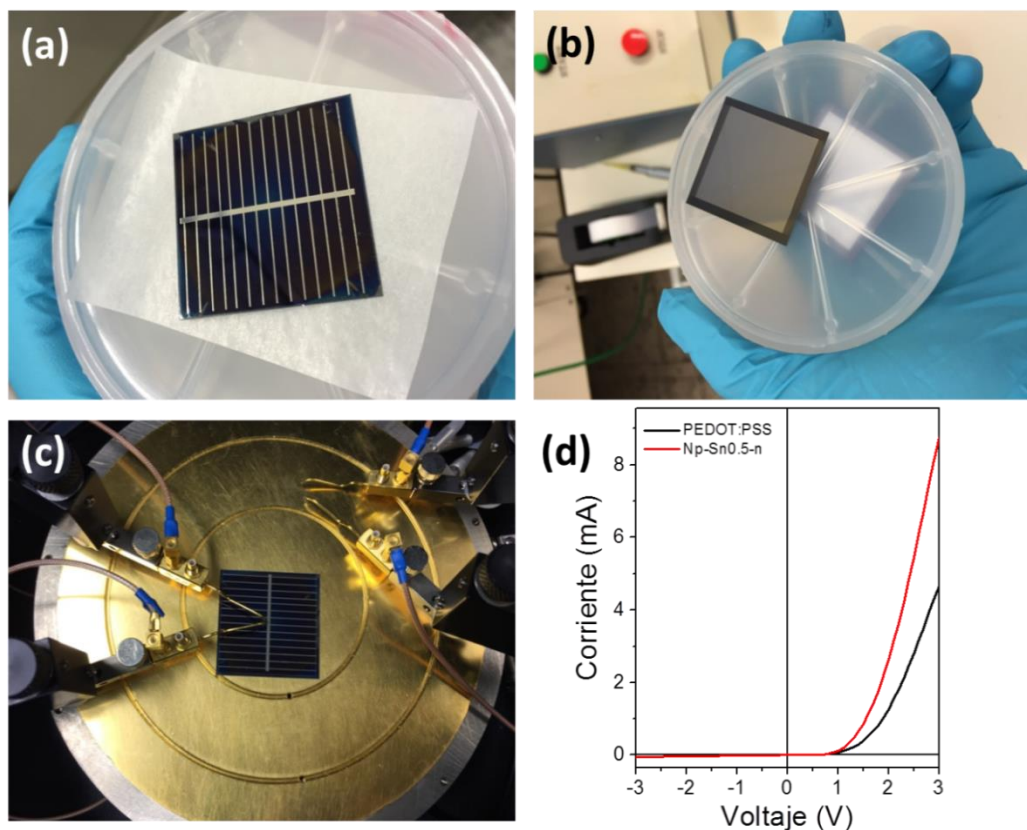


Figura 7.16. Imágenes de la parte (a) frontal y (b) trasera de la célula solar. (c) Imagen de la célula solar durante la medida de las curvas I-V. (d) Curvas I-V en oscuridad adquiridas en las dos muestras en estudio.

En las Figs. 7.16a y 7.16b se muestran las imágenes de la parte frontal y trasera, respectivamente, de la célula solar fabricada. En ellas se puede observar como el contacto frontal está formado por el *busbar* (línea de Ag central más gruesa) y los *fingers* (líneas de Ag delgadas perpendiculares al busbar), cuya función es recoger los portadores fotogenerados. El contacto trasero está formado, por su parte, por una capa continua de Ag que no llega hasta los bordes para evitar cortocircuitos. Ambos contactos fueron depositados mediante evaporación térmica, y presentan espesores de $\sim 2\mu\text{m}$. En ambos casos se trata de contactos de tipo óhmico, de ahí la elección de la plata. Por su parte, en la Fig. 7.16c se muestra una imagen tomada durante la medida de las curvas I-V

características de esta célula solar en estudio. Por último, la Fig. 7.16d muestra las curvas I-V de las dos células solares en estudio, adquiridas en condiciones de oscuridad, en las que puede observarse como las muestras exhiben el comportamiento rectificante típico de un diodo, si bien la muestra funcionalizada con la capa activa Np-Sn0.5-n muestra un comportamiento rectificante mayor, puesto que la pendiente de su curva I-V es mayor. En la Fig. 7.17, por su parte, se muestra el comportamiento de ambas células en oscuridad e iluminación. Como fuente de iluminación se ha utilizado un equipo WACOM *Solar Simulator* con una lámpara Xe *short arc lamp* con una irradiancia de 1 sun ($\sim 1000\text{ W/m}^2$).

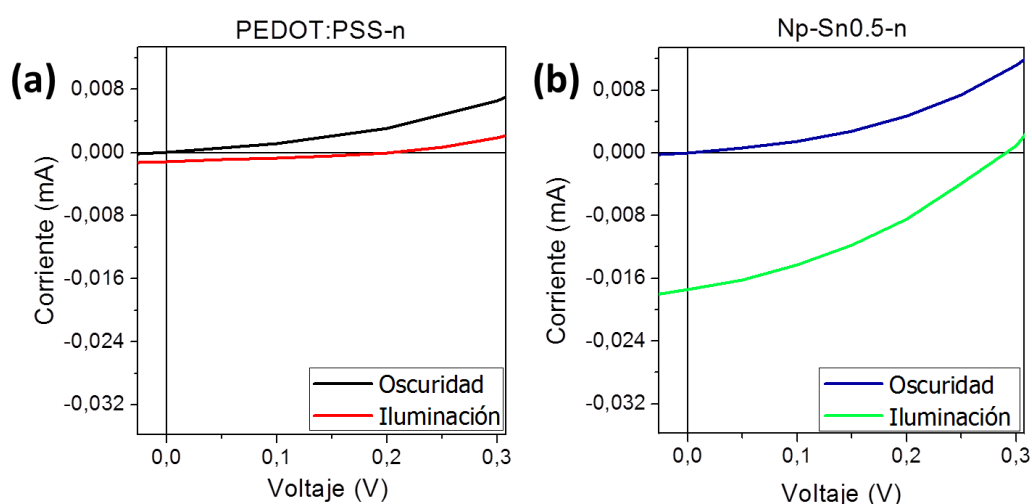


Figura 7.17. Curvas I-V en oscuridad e iluminación en las células solares fabricadas a partir de las capas activas (a) PEDOT:PSS-n y (b) Np-Sn0.5-n .

En las imágenes 7.17a y 7.17b se muestran las curvas I-V en oscuridad e iluminación adquiridas en las células solares fabricadas con las capas activas de PEDOT:PSS y Np-Sn0.5-n, respectivamente. Como puede observarse en ambas curvas I-V, las células solares generan energía durante la iluminación, si bien los valores de I_{SC} (corriente de cortocircuito) y V_{OC} (voltaje de circuito abierto) son valores muy pequeños, lo que implica eficiencias energéticas muy bajas. Concretamente en la muestra de PEDOT:PSS sin funcionalizar se obtuvieron valores de $V_{OC} = 0.20\text{ V}$ y $I_{SC} = 0.0011\text{ mA}$ y un factor de llenado $FF = 0.31$. En la

muestra funcionalizada con nanopartículas por su parte, se obtuvieron valores de $V_{OC}=0.29$ V y $I_{SC}=0.018$ mA y un factor de llenado $FF=0.36$. Estos valores demuestran que, a pesar de que la eficiencia del dispositivo es muy mejorable, hemos conseguido desarrollar un sencillo modelo de célula solar con el comportamiento esperado. Esta prueba de concepto abre el camino a un trabajo futuro en el que podrían desarrollarse células solares híbridas orgánicas-inorgánicas con reducidos costes y eficiencias competitivas.

7.2. Discusión

Uno de los aspectos más relevantes en el campo de la tecnología fotovoltaica es la pasivación de superficies con objeto de obtener buenos rendimientos de los dispositivos solares.²⁹⁶⁻²⁹⁹ La pasivación de una superficie consiste en reducir la recombinación superficial de portadores que tiene lugar en la misma. A modo de ejemplo, los avances en pasivación alcanzados durante los años 80, permitieron fabricar las primeras células solares basadas en silicio cristalino con eficiencias superiores al 20%. El hecho de que los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos empleen láminas cada vez más delgadas como componentes activos, hace que la pasivación de las superficies tanto frontal como posterior del Si sea cada vez más relevante. En la actualidad, el nitruro de silicio (SiN_x), el óxido de aluminio (Al_2O_3) o el óxido de silicio (SiO_2) son algunos de los materiales que se emplean con éxito en la pasivación de la superficie del Si. Sin embargo el depósito de estos materiales requiere generalmente procesos llevados a cabo a temperaturas elevadas y pretratamientos de la superficie de Si con, por ejemplo, ácido fluorhídrico (HF), lo que suele conllevar elevados costes y condiciones de trabajo agresivas en el laboratorio y no deseables medioambientalmente. Por lo tanto, es necesario desarrollar materiales y técnicas de pasivación que requieran menores temperaturas, mayor facilidad de procesamiento y menores costes. Uno de los materiales que pueden satisfacer estas necesidades son los polímeros. Los polímeros pueden depositarse a temperatura ambiente y

pueden mantener su funcionalidad si las temperaturas de procesado son bajas.³⁰⁰ El polímero conductor usado con mayor frecuencia hasta ahora es el poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poli-(estiren o sulfonato) (PEDOT:PSS).^{288, 301}

Este capítulo séptimo del presente trabajo de tesis doctoral se centra en el desarrollo de un material compuesto, a partir de polímero PEDOT:PSS y nanoestructuras de SnO_2 , para la pasivación de superficies de silicio que sirva como alternativa eficaz y menos costosa a las técnicas convencionales.

Las técnicas que se han empleado para la fabricación de este dispositivo son más sencillas y mucho menos costosas que las técnicas convencionales usadas en la industria de las células solares para el depósito de capas, como pueden ser el depósito físico a partir de fase vapor o PVD (*Physical Vapor Deposition*), el depósito químico a partir de fase vapor o CVD (*Chemical Vapor Deposition*) y sus variantes como el PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), o el depósito de capa atómica o ALD (*Atomic Layer Deposition*). En este trabajo se han depositado las capas pasivadoras mediante la técnica de *spin-coating*, previa dispersión de las nanoestructuras en el polímero y con un posterior tratamiento térmico para evaporar el agua de la capa pasivadora. Además, los resultados de pasivación obtenidos han sido similares e incluso mejores que los que otros autores han publicado para células solares híbridas similares, como L. He *et al.*²⁸⁸ quienes indican que el uso de PEDOT:PSS genera una pobre pasivación en la superficie del Si empleado en células solares Si/orgánicas que alcanzan eficiencias del 10.6 %. Otros trabajos, sin embargo, como el publicado por R. Yang *et al.*³⁰¹ demuestran una pasivación de elevada calidad de la superficie de Si, llegando a alcanzar valores de velocidad de recombinación en superficie por debajo de los cm/s , requiriendo sin embargo, en este caso, el uso de técnicas de depósito en fase vapor, lo cual encarece y dificulta notablemente el proceso de fabricación en comparación con nuestro caso.

Nosotros elegimos el polímero PEDOT:PSS para la fabricación de este *composite* por diversas razones como son su alta conductividad eléctrica tipo p,

su comportamiento como recubrimiento anti-reflectante, así como una buena estabilidad química, transparencia óptica en el rango visible y que puede ser procesado con facilidad en solución acuosa. Sin embargo algunos autores han considerado el uso de otros polímeros en la pasivación de la superficie del Si. Por ejemplo, D Biro y col.³⁰⁰ consiguen alcanzar velocidades de recombinación en superficie de Si de 30 cm/s usando el polímero Nafion ® (DuPont) basado en poli-tetrafluoroetileno. F. F. Zhang y col.,³⁰² mediante el uso de Metil/alil, también consiguen buenos resultados en pasivación de Si en células solares híbridas, llegando a alcanzar una eficiencia de conversión del 10.2%.

En el presente trabajo, las propiedades pasivadoras fueron estudiadas mediante la técnica PL-QSSPC. Las capas activas depositadas de PEDOT:PSS funcionalizado con nanoestructuras o sin funcionalizar presentaban espesores de ~120 nm, medidos mediante perfilometría, valores similares a los espesores empleados en otros trabajos de la literatura.²⁸⁹ Estos espesores han de llegar a un compromiso entre permitir que la luz penetre en ellos y pueda generar portadores al llegar a la unión p-n y absorber la mayor radiación posible. Hemos observado que en el caso de láminas de PEDOT:PSS depositadas sobre sustratos de Si tipo n, se obtenían tiempos de vida medios de portadores mucho más bajos, del orden de pocos μ s, comparados con los obtenidos con las técnicas convencionales como PECVD de ~2.4 ms.³⁰³⁻³⁰⁴ Además, se observó que los resultados obtenidos eran muy diferentes dependiendo del lado de la oblea del que proviniese la iluminación, obteniendo valores de $\tau \sim 7 \mu$ s cuando la iluminación provenía del lado del PEDOT:PSS y de $\tau \sim 37 \mu$ s cuando la iluminación provenía del lado del a-Si, suponiendo una diferencia de ~19%. Este hecho se debe, a que la recombinación superficial de los portadores es mucho mayor en el caso de la cara con la capa activa de PEDOT:PSS, ya que esta capa pasiva peor la superficie del Si que la capa de a-Si. Cuando iluminamos la oblea por el lado del PEDOT:PSS, los portadores fotogenerados recorren una distancia menor en el interior de la oblea hasta que se recombinan, siendo su τ menor por tanto. Sin embargo, cuando

la oblea se ilumina por la cara pasivada con a-Si, los portadores son capaces de recorrer una mayor distancia hasta recombinarse, otorgando, por tanto, un τ mayor. Esto se debe a que la recombinación de los portadores fotogenerados en la intercara Si/a-Si es menor que en la intercara Si/PEDOT:PSS.

Una vez que se comprobó que los resultados pasivadores arrojados por las capas activas de PEDOT:PSS no eran muy buenos, el siguiente paso fue la fabricación del *composite* funcionalizado con nanoestructuras de SnO_2 . Como primera aproximación se utilizaron nanohilos en un 0.5% en peso. A esta disolución se añadió etilenglicol, ya que en algunos trabajos como en el de J. P. Thomas *et al.*³⁰⁵ los autores muestran una mejora de las propiedades eléctricas, además de actuar como dispersante y mejorarla homogeneidad de las capas depositadas. Cuando se analizaron las propiedades de pasivación de este *composite* se observó que se obtenían tiempos de vida medios de los portadores menores que en las capas activas de PEDOT:PSS sin funcionalizar. Tras el estudio de las imágenes de PL se observó que estas capas eran muy poco homogéneas debido a que se producía la aglomeración de nanohilos. Estos fenómenos de aglomeración acaban con la homogeneidad de la capa, lo que disminuye el tiempo de vida medio de los portadores. Además, se da la posibilidad de que varios nanohilos al unirse atraviesen la capa y hagan contacto con la oblea de Si lo que destruye las propiedades pasivadoras de este *composite*. Dado que este *composite* no mejora los resultados obtenidos con PEDOT:PSS sin funcionalizar, intentamos mejorar la respuesta pasivadora de nuestro sistema utilizando nanopartículas para funcionalizar el PEDOT:PSS. En este trabajo se fabricaron *composites* de PEDOT:PSS funcionalizado con diversas concentraciones de nanopartículas de SnO_2 con los que se obtuvieron resultados muy competitivos, alcanzando valores cercanos a los 300 μs . En algunos trabajos ya se ha publicado la introducción de nanopartículas con estructura rutilo, como SnO_2 y TiO_2 , para la funcionalización del polímero PEDOT:PSS^{96-97, 306-307} con diferentes objetivos, pero nunca con el fin de fabricar capas pasivadoras.

Concretamente S.J. Wang et al.,⁹⁷ publicaron la fabricación de un compuesto de PEDOT:PSS y nanopartículas de óxido de estaño sobre vidrio para su aplicación como ánodo. Sin embargo, este sistema es muy diferente a los *composites* fabricados en nuestro caso, ya que en el trabajo de S.J. Wang et al. debido a la elevada cantidad de nanopartículas (hasta un 50% en peso de la disolución de PEDOT:PSS), la reducida velocidad de rotación durante el proceso de recubrimiento por centrifugación (400 r.p.m.), y el procesado térmico para eliminar el agua y otros aditivos utilizados, se obtiene una lámina granulada gruesa, de varias micras de espesor, compuesta por la percolación de las partículas de SnO_2 con conductividad tipo n, lo que reduce la resistividad de la película y desplaza correspondientemente el máximo de la banda de valencia y el nivel de Fermi desde los valores propios del PEDOT:PSS hacia los del óxido de estaño. En otros trabajos, sin embargo, como en el llevado a cabo por N. G. Semaltianos *et al.*,³⁰⁸ los autores consiguen duplicar la conductividad tipo-p del polímero PEDOT:PSS añadiendo un 10% en peso de nanopartículas de ZnO (conductividad tipo-n), fabricadas en este caso por ablación láser.

En nuestro caso, una vez fabricados los *composites* con las diferentes concentraciones, a saber 0.25, 0.5, 1, 3 y 5% en peso de nanopartículas, se analizaron las propiedades pasivadoras de las mismas y se obtuvo que el mejor resultado se obtenía para el que contenía un 0.5% en peso de nanopartículas de SnO_2 . Este *composite* nos dio un valor de $\tau \sim 275 \mu\text{s}$, el cual es razonablemente alto comparado con los valores comerciales ($\sim\text{ms}$), teniendo en cuenta la sencillez y economía de costes de los métodos usados, principal objetivo del presente trabajo. Parece que en la muestra Np-Sn0.5-n la cantidad de nanopartículas presente era la óptima para otorgar buenas propiedades pasivadoras sin formar aglomerados. La presencia de aglomerados de mayor tamaño es uno de los motivos a los que achacamos la pérdida de carácter pasivador en los *composites* con una concentración de nanopartículas superior al 0.5 % en peso. Los τ iban aumentando a medida que añadimos más nanopartículas al *composite* hasta una

cierta cantidad para la que se obtiene el máximo, 0.5% en peso en nuestro caso, y a partir de ahí este valor descende. En un principio, la presencia de nanopartículas mejora el comportamiento del composite. Sin embargo, la presencia en exceso de nanopartículas puede generar la formación de aglomerados de mayor tamaño que disminuyen la homogeneidad de las capas empeorando sus propiedades pasivadoras. Además, se consiguió que los resultados de pasivación fueran prácticamente iguales independientemente del lado del que proviniera la iluminación a la hora de realizar las medidas de PL-QSSPC, esto implica que en este caso el sistema está bien pasivado, no existiendo ahora una capa en la que la recombinación superficial fuera tan alta que el tiempo de vida medio de los portadores cayera drásticamente. No hay que olvidar que los resultados obtenidos para los *composites* fueron en todos los casos mejores que para el PEDOT:PSS sin funcionalizar.

El interés de pasivar la superficie de las obleas radica en el hecho de que en ella existen enlaces libres, al acabarse la red atómica de forma abrupta, que introducen niveles electrónicos dentro del intervalo de energías prohibido, conocidos como estados superficiales. Estos estados superficiales favorecen notablemente la recombinación de pares electrón-hueco en la superficie actuando como niveles intermedios entre las transiciones banda-banda de los portadores. Mediante la pasivación se trata de reducir esta recombinación superficial. Existen dos métodos de reducir la recombinación superficial: 1) reducir el número de estados superficiales y 2) reducir la concentración de los portadores en superficie. La pasivación que trata de reducir el número de estados superficiales suele conocerse como pasivación química y trata de reducir estos estados saturando los enlaces libres o usando una capa aislante. La pasivación de la cara trasera de nuestras obleas mediante a-Si:H es de este tipo. El otro enfoque se conoce como pasivación asistida por cargas o de efecto campo, y trata de reducir la concentración de un tipo de portadores en la superficie normalmente añadiendo cargas fijas en un dieléctrico o mediante un dopado que induce una región de

deplexión mayor, restringiendo que los portadores minoritarios lleguen a la superficie y promoviendo mayor separación de portadores.³⁰⁹ En nuestro caso, predomina la pasivación asistida por cargas, hecho por el cual nuestras capas activas son capaces de pasivar superficies de Si tipo-n y no de tipo-p, aunque no puede descartarse que también haya una contribución de pasivación de tipo químico a través de la capa de SiO_2 nativo. Las nanopartículas de óxidos metálicos presentan una superficie cargada cuando se encuentran en disoluciones acuosas debido al recubrimiento total de su superficie por grupos hidroxilo.³¹⁰ La densidad de carga superficial depende del tamaño de partícula, del pH y de la concentración molar de la disolución.³¹¹ La dispersión acuosa de PEDOT:PSS y nanopartículas usada como precursor en este estudio presenta valores bajos del pH (<2.5) y concentraciones molares bajas, por tanto, bajo estas condiciones, las superficies de las nanopartículas deberían estar cargadas positivamente.³¹² Esta densidad superficial de carga positiva ayudaría a captar los electrones presentes en el *composite*, que son los portadores minoritarios en la capa híbrida, mejorando por tanto las propiedades pasivadoras de la intercara Si/PEDOT:PSS. Además, diversos estudios³¹¹⁻³¹² muestran una dependencia de la densidad superficial de carga con el tamaño de partícula, con un notable aumento de estas densidades de carga superficiales en nanopartículas con diámetros inferiores a 10nm. Este hecho puede ser el origen del mecanismo de pasivación asistida por cargas observado en nuestros experimentos. Por otro lado, además, las nanopartículas podrían actuar como estructuras que atrapan la luz y dan lugar a la creación de pares electrón-hueco cerca de la unión aumentando la absorción, así como centros de *scattering* que incrementan el camino óptico de la luz dentro de la capa de absorción, lo que aumenta el tiempo de vida medio de los portadores al ralentizar la recombinación, si bien este fenómeno suele ser más eficiente en partículas más grandes como en el caso de las partículas metálicas utilizadas con este fin.³¹³ También se llevaron a cabo experimentos sobre pretratamientos de la superficie de Si antes de la deposición del PEDOT:PSS y sobre la posibilidad de

añadir aditivos al mismo para mejorar algunas de sus propiedades. En cuanto a los pretratamientos de la superficie de Si, se realizaron experimentos con lavados de las obleas en HF diluido al 5%, con el fin de eliminar la capa de SiO_2 para más tarde crecerla controladamente en sala blanca y se realizaron medidas de PL-QSSPC de las mismas. Además, dado que el grosor de la capa de óxido nativo que crece en las superficies de las obleas de Si prácticamente no aumenta después de las 2h,²⁸⁸ una exposición de mayor duración al ambiente en la sala blanca arrojaría resultados similares. De estos experimentos se concluyó que la capa de SiO_2 nativo en las obleas de Si juega un papel fundamental en la pasivación de las obleas de Si, por lo que es un factor a optimizar en el trabajo futuro. En cuanto a los aditivos añadidos al PEDOT:PSS se estudió la utilización de EG. En su trabajo, T. Wang et al.³¹⁴ fabrican capas híbridas a partir de EG y PEDOT:PSS y observan como la conductividad eléctrica de esta capas es mejor que la del PEDOT:PSS aislado, hecho que se produce porque el EG alinea las cadenas poliméricas que forman el PEDOT:PSS, lo que mejora su conductividad. J. Ouyang et al.³¹⁵ publicaron un aumento de cerca de dos órdenes de magnitud de la conductividad eléctrica del PEDOT:PSS añadiendo un grupo de compuestos polares entre los que se encontraba el EG, entre otros. Además, el EG actúa como dispersante separando las nanopartículas, y mejorando así la homogeneidad del *composite*, como publicaron varios autores como P.K. Namburu et al.³¹⁶ o W. Yu et al.³¹⁷ Sin embargo, dado que el hecho de añadir EG a la disolución que más tarde sería depositada mediante *spin-coating* no arrojó resultados pasivadores mejores que en las muestras sin él, se prescindió del uso de este componente, por lo que el proceso se simplifica aún más.

En cuanto a las propiedades ópticas de los *composites* no se ven drásticamente modificadas, ya que han sido funcionalizados con nanopartículas de SnO_2 , un óxido semiconductor de intervalo de energías prohibido elevado (~ 3.6 eV). Debido a esto la transparencia óptica en el rango visible característica del PEDOT:PSS no varía notablemente al añadir las nanopartículas, lo que sigue

permitiendo su uso en dispositivos que requieran alta transparencia, mientras que mejoran las propiedades de pasivación significativamente. Existe un ligero incremento de la absorción óptica en el *composite* funcionalizado con nanopartículas de SnO₂, lo que implica un aumento en la inyección de portadores.

Mediante el estudio Raman de los *composites* se observaron ligeras diferencias entre ellos. En todos ellos se observó la banda principal del PEDOT:PSS correspondiente a la estructura benzoica centrada en ~1400-1500 cm⁻¹, que corresponde a los modos vibracionales de elongación C_α=C_β en el quinto miembro del anillo del PEDOT:PSS.³⁰⁸ En particular, dentro de esa banda ancha se distinguen los modos vibracionales de elongación C-C entre anillos (1262 cm⁻¹), el modo aislado de elongación C-C (1374 cm⁻¹), el modo de elongación simétrico C-C (1446 cm⁻¹), el asimétrico (1510 cm⁻¹) y el antisimétrico (1567 cm⁻¹). Además, en el *composite* con nanopartículas se observaron los modos correspondientes a la estructura rutilo de las mismas. En el caso del *composite* funcionalizado con nanopartículas de SnO₂, la banda asociada al PEDOT:PSS (1400-1500 cm⁻¹) aparece deformada y desplazada hacia menores energías. Además, en esta muestra se puede observar un hombro en torno a 700 cm⁻¹ que puede asociarse a la deformación simétrica C-S-C, aunque no podemos descartar que se deba a la activación del modo A_{2u} (705 cm⁻¹) de la estructura rutilo del SnO₂. El hecho de que la banda asociada a la estructura benzoica del PEDOT:PSS en la muestra funcionalizada con nanopartículas de SnO₂ se muestre desplazada y distorsionada indica que existe cierta interacción entre las nanopartículas y el polímero, comportándose como un material compuesto, *composite*, diferente a lo que sería una simple superposición de las señales asociadas a cada material. Este hecho puede explicar también el mejor resultado en las propiedades pasivadoras del *composite* con nanopartículas de SnO₂, que atribuimos al aumento en la absorción óptica por parte de las mismas, lo que genera un aumento en la inyección de portadores, que está directamente relacionado con el tiempo de vida medio de los mismos a través la relación

$\tau = \Delta n / U$, donde Δn es el nivel de inyección de los portadores y U es la tasa neta de recombinación. Por lo tanto, un aumento en la absorción óptica puede relacionarse con un mayor tiempo de vida medio de los portadores y por tanto una mejor pasivación, lo que explica, en parte, el mejor funcionamiento de las capas activas funcionalizadas con nanopartículas. En su trabajo H. J. Lin *et al.*³¹⁸ publicaron un aumento de la absorción óptica del polímero PMMA, el cual también presenta alta transparencia en el rango visible, al igual que el PEDOT:PSS, al añadir puntos cuánticos (QD) de CdSe/ZnS, si bien en este caso el aumento de la absorción óptica se atribuye a las transiciones entre niveles discretos debidos al confinamiento cuántico.

Las células solares híbridas de Si y materiales orgánicos son un grupo de emergente de dispositivos fotovoltaicos de bajo coste y alta eficiencia, que combinan las ventajas del Si y de la tecnología fotovoltaica orgánica. La posibilidad de depositar un polímero eléctricamente conductor mediante un método químico a temperatura ambiente otorga la posibilidad de utilizarlo como capa emisora, evitando los altos costes asociados los procesos de producción convencionales de estas capas.^{90, 319} En la última parte de este estudio, se fabricó un sencillo modelo de célula solar aprovechando la unión p-n que puede realizarse al depositar una capa activa de PEDOT:PSS tipo p sin funcionalizar o funcionalizado con nanopartículas de SnO₂ sobre una oblea de Si tipo-n. Otros modelos sencillos de células solares híbridas, fabricadas a partir de la unión p-n entre la capa de PEDOT:PSS y la oblea tipo-n de Si, han sido publicados por otros autores.^{89-90, 288-289} En la mayoría de estos trabajos,^{89, 288-289} la capa de PEDOT:PSS se deposita en la parte frontal de la oblea, en lo que se denomina una unión p-n frontal, *front-junction*, consiguiéndose eficiencias del 10.6%,²⁸⁸ 14%,²⁸⁹ y 12,3%.⁸⁹ Sin embargo, D. Zielke *et al.*⁹⁰ proponen un concepto de unión p-n trasera, *back-junction*, con la que consiguen una eficiencia del 22%. En nuestro trabajo se fabricaron las células solares llevando a cabo la arquitectura más sencilla posible, siguiendo la configuración frontal, ya que el objetivo era tan

sólo comprobar el funcionamiento de nuestros modelos y la configuración *back-junction* complica notablemente el proceso de fabricación. En los trabajos mencionados la parte tipo-p de la unión p-n la forma una capa de PEDOT:PSS sin funcionalizar. Sin embargo, en los trabajos llevados a cabo por B. Ozdemir *et al.*³²⁰ y L. He *et al.*³²¹ la parte-p de la unión p-n está formada por PEDOT:PSS y nanohilos de Si intercalados en él fabricados por técnicas de *chemical etching*, otorgando eficiencias de 5.3% y 9%, respectivamente. En nuestro caso, sin embargo, la parte p de la unión la forma una capa depositada mediante *spin-coating* de PEDOT:PSS funcionalizado con nanopartículas dispersas en su interior, lo que aumenta la homogeneidad de la misma y abarata los costes.

Además de llevar a cabo la fabricación de las células solares, proceso que involucra numerosas etapas, éstas fueron caracterizadas a través de la medición de sus curvas I-V en oscuridad e iluminación. De las medidas I-V en oscuridad se desprende que las células presentan un comportamiento rectificante, siendo mayor la rectificación que produce la muestra con la capa activa funcionalizada con nanopartículas de SnO_2 al 0.5% en peso. Por otro lado, de las medidas I-V en iluminación se desprende que las células solares generan energía durante la iluminación, ya que la corriente aumenta al ser iluminadas, si bien la eficiencia energética es muy baja. Sin embargo, en este estudio preliminar se ha conseguido observar el comportamiento característico de una célula fotovoltaica. De nuevo, la muestra con la capa activa Np-Sn0.5-n presenta un mejor comportamiento, en este caso como generador de corriente eléctrica durante la iluminación.

La posibilidad de emplear nanoestructuras dopadas, así como de crear multicapas basadas en este material compuesto con concentraciones, tipos de nanoestructuras, materiales y dopados variables amplía las aplicaciones y el diseño a demanda de un recubrimiento funcional con propiedades a medida. El desarrollo de procedimientos rápidos y con reducidos costes económicos asociados, como los descritos en este trabajo, facilitarán la implementación y optimización de dispositivos basados en células solares.

Cabe resaltar que el trabajo expuesto en el presente capítulo 7 de esta tesis doctoral, ha dado lugar a la presentación de dos patentes, una tramitada a través de la Oficina Española de Patentes y Marcas, y otra a través de la Oficina de Propiedad Industrial Noruega (*Norwegian Industrial Property Office*) con los números de solicitud P0201600562 y 201611150, respectivamente.

7.3. Conclusiones

En este trabajo se ha fabricado un material compuesto con PEDOT:PSS y nanopartículas obteniendo la pasivación de la superficie de silicio, mediante la utilización de materiales y técnicas económicas, que evitan las técnicas que operan en vacío y complejos pre-tratamientos de la superficie de silicio. Se consideran para la formación del material compuesto las nanoestructuras, nanohilos y nanopartículas, de un óxido transparente conductor (TCO), en concreto SnO_2 en bajas concentraciones. La utilización de concentraciones limitadas de nanopartículas (menores al 10% en peso respecto de la disolución de PEDOT:PSS) es un punto crucial de este trabajo ya que se evita la percolación de las mismas, manteniendo su transparencia, y permitiendo la obtención de una adecuada pasivación de la superficie del silicio tipo-n por medio de una película de material compuesto delgada con un espesor de ~ 120 nm.

Los valores de tiempos de vida medio obtenidos han sido razonablemente altos, teniendo en cuenta la sencillez y economía de los procesos implicados, alcanzando los ~ 276 μs , demostrando el carácter pasivador que se perseguía.

Además, en este trabajo se fabricó un sencillo prototipo de célula solar híbrida orgánica-inorgánica a partir de la unión p-n formada por la capa activa (PEDOT:PSS o Np-Sn0.5-n) y la oblea de Si tipo-n. Las curvas I-V presentan el comportamiento esperada en una célula fotovoltaica, si bien el prototipo es mejorable.

8

Conclusiones

8.1. Conclusiones

En este capítulo se recogen las conclusiones más relevantes de este trabajo de tesis doctoral.

Microestructuras de SnO_2 dopadas con Cr

- Mediante el método vapor-sólido hemos obtenido microestructuras de forma controlada y reproducible, entre las que destacan los microtubos de sección cuadrada de SnO_2 dopados con Cr con dimensiones de varias decenas de μm de grosor, pudiendo alcanzar varios mm de longitud. El precursor utilizado para la fabricación de estas microestructuras ha sido el SnO_2 y los tratamientos térmicos utilizados se han llevado a cabo a 1400 °C durante 10h en presencia de un flujo de Ar de 1.5 l/min.
- La presencia del Cr como dopante ha sido confirmada mediante XRF y EDS. El dopante se encuentra homogéneamente distribuido a lo largo de los microtubos, como confirman las medidas de XRF, alcanzando concentraciones cercanas al 1% at, como confirman las medidas de EDS.
- Las caras laterales de los microtubos pertenecen a la familia de planos {110} y la dirección de crecimiento es la [001], como arrojan las medidas de XRD, EBSD y Raman polarizado.

- El aumento de los modos vibracionales en torno a 700 cm^{-1} , observado en los espectros Raman, junto con el ensanchamiento del pico en torno a 5 eV en los espectros de XPS indican que la presencia del Cr puede estar relacionada con la generación de defectos que introducen cierto desorden en la red del SnO_2 .
- La reducción de la posición del nivel de Fermi con respecto a la BV, en unos 0.5 eV, indica un menor carácter tipo-n en los microtubos de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$.

Propiedades ópticas de microestructuras de SnO_2 dopadas con Cr.
Aplicaciones en resonancias ópticas y guiado de luz.

- La coloración morada presente en las estructuras dopadas con Cr se atribuye a la presencia de iones Cr^{3+} y Cr^{4+} , de acuerdo con las medidas de XPS y Cl, quedando descartada la posibilidad de que pueda deberse a la presencia de partículas de Cr_2O_3 o cualquier otro óxido de Cr.
- La luminiscencia de las microestructuras dopadas con Cr, analizada mediante CL, presenta dos nuevas emisiones con respecto a las microestructuras sin dopar, centradas en 1.4 y 1.79 eV. La primera la atribuimos a la presencia de defectos intrínsecos del SnO_2 , potenciados por el dopado con Cr, que introducen niveles profundos dentro del gap, mientras que la segunda se debe a transiciones intraiónicas (${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$) del Cr^{3+} , llamadas “líneas-R”, cuando este se encuentra en posiciones octaédricas. Además, en las muestras dopadas con Cr, la luminiscencia asociada a las vacantes de oxígeno, principal responsable de la luminiscencia del SnO_2 puro, se ve fuertemente disminuida. Mediante el dopado con Cr en el SnO_2 podemos pasar de una ancha emisión visible a una emisión estrecha en el IR cercano.

- Mediante las medidas de PL, que se encuentran en completo acuerdo con las de CL, fuimos capaces de analizar el comportamiento de algunas de estas microestructuras como cavidades resonantes.
- Las distintas resonancias ópticas se han estudiado en función del dopado y de la morfología de las microestructuras en estudio. Se han observado resonancias tipo *Fabry-Pérot* (FP), tipo *Whispering-Gallery Mode* (WGM), y mixta, en las que en una misma estructura conviven ambas. Del estudio de estos fenómenos se ha obtenido un valor del índice de refracción de grupo para el $\text{SnO}_2\text{:Cr}$ de $\bar{n}_g = 1.98 \pm 0.25$.
- Se han estudiado los factores de calidad y de fineza de estas microestructuras para caracterizarlas como cavidades resonantes, obteniéndose valores razonablemente altos en algunas de ellas, aunque bastante dispersos entre unas y otras debido a las morfologías específicas de cada una de ellas.
- Se estudió el comportamiento de las microestructuras como guías de luz, y se comprobó que éstas eran capaces de guiar la luz de distintas λ provenientes de un láser a lo largo de su longitud sin demasiadas pérdidas.

Nanoestructuras alargadas de SnO_2 dopadas con Cr

- Mediante el método vapor-sólido se obtuvieron distintas nanoestructuras, nanohilos, nanocintas, boomerangs y varillas escalonadas, de SnO_2 dopadas con Cr con dimensiones de varios cientos de nm de grosor y varios μm de longitud. El precursor utilizado para la fabricación de estas nanoestructuras ha sido el Sn metálico y los tratamientos térmicos utilizados se han llevado a cabo a 800 °C durante 5h en presencia de un flujo de Ar de 0.8 l/min.
- El dopado con Cr introduce una serie de cambios con respecto a las muestras sin dopar, tales como la reducción de las estructuras en zigzag,

el aumento en la longitud de los nanohilos y la aparición de estructuras más irregulares con superficies rugosas y crecimientos secundarios.

- Entre las nanoestructuras crecidas destacan los nanohilos en zigzag y los boomerangs. Los ángulos que forman las ramas de este tipo de nanoestructuras que alternan distintas direcciones cristalográficas son 68° , 112° y 135° . Estos ángulos implican la alternancia de las direcciones de crecimiento $[101]$ y $[10-1]$, $[10-1]$ y $[-10-1]$, y $[100]$ y $[010]$, respectivamente.
- La presencia del Cr como dopante ha sido confirmada mediante EDS y XAS. El Cr se encuentra en concentraciones cercanas al 1% at, como confirman las medidas de EDS.
- La presencia de otros óxidos o impurezas en la red matriz del SnO_2 quedó totalmente descartada, como confirman las medidas de XRD, TEM, Espectroscopía Raman y XAS.
- En la luminiscencia de las nanoestructuras dopadas con Cr se observan una serie de cambios con respecto al SnO_2 sin dopar, como son dos nuevas emisiones en 1.5 y 1.75 eV, el decaimiento de la banda azul (2.58 eV) y un aumento en las intensidades de las emisiones naranja (1.94 eV) y verde (2.25 eV) asociadas a vacantes de oxígeno. La nueva emisión en torno a 1.5 eV la asociamos a defectos intrínsecos del SnO_2 que introducen niveles profundos dentro del gap, mientras que la banda en 1.75 eV la asociamos a las líneas-R del Cr^{3+} en posiciones octaédricas. Por su parte, el aumento en la intensidad de las bandas naranja y verde la asociamos a un aumento en las vacantes de oxígeno.
- El principal mecanismo de dopado consiste en la sustitución de iones Sn^{4+} por iones Cr^{4+} , aunque también existe en mucha menor concentración la presencia de iones en el estado de oxidación Cr^{3+} , como confirman las medidas complementarias de XAS y CL.

Nano y microestructuras de Li_2SnO_3

- Mediante el método vapor-sólido se han fabricado con éxito nano y microestructuras del material ternario Li_2SnO_3 .
- La morfología de estas estructuras es muy diversa, como muestran las imágenes de SEM y TEM, habiéndose identificado estructuras ramificadas complejas, nanocintas y algunos nanohilos aislados.
- Todas las nanoestructuras estudiadas presentan la estructura monoclinica del Li_2SnO_3 , como demuestran las medidas de XRD y Raman, si bien no puede descartarse la presencia de dominios y/o estructuras aisladas de $\text{SnO}_2\text{:Li}$.
- Se observó que las estructuras ramificadas con carácter bidimensional, tipo 1, crecían perpendicularmente a las familias de planos $\{130\}$ y $\{200\}$. En ellas las ramas laterales forman 60° con la rama central. Las nanocintas en forma de espada presentan crecimientos análogos. También se observaron otras estructuras ramificadas, tipo 2, que no presentaban carácter bidimensional, en las que las ramas laterales no siempre formaban 60° con la rama central, que en este caso era más gruesa, de tipo varilla, y en numerosas ocasiones presentaba defectos de faltas de apilamiento.
- Mediante EELS y XPS se pudo detectar el Li presente en las nanoestructuras.
- La luminiscencia de las nanoestructuras consiste en una emisión ancha y compleja formada por varias bandas entre las que destacan tres muy intensas en torno a 2, 2.25 y 3 eV. Se observó que las bandas luminiscentes dominantes variaban entre los dos tipos de estructuras ramificadas.
- La elevada intensidad luminiscente de estas estructuras abre la posibilidad de su posible aplicación de dispositivos emisores de luz.

Aplicaciones de nanoestructuras de SnO₂ en la pasivación de superficies de Si y células solares híbridas

- En este apartado del trabajo se fabricó con éxito un material compuesto, a partir del polímero PEDOT:PSS y nanoestructuras, nanopartículas o nanohilos, de SnO₂, para la pasivación de superficies de Si. El espesor promedio de las capas depositadas del material compuesto es de 120 nm.
- Las técnicas de fabricación empleadas en este trabajo implican costes reducidos y facilidad en la implementación con el fin de presentar una alternativa a las complejas y costosas técnicas de fabricación de capas pasivadoras.
- El porcentaje de las nanoestructuras introducidas en el polímero es inferior al 10% en peso con el fin de evitar la percolación de las mismas y la modificación del carácter tipo-p del polímero, manteniendo su transparencia.
- Los valores de tiempos de vida medio obtenidos han sido razonablemente altos, teniendo en cuenta la sencillez y economía de los procesos implicados, alcanzando los 275 μ s, demostrando el carácter pasivador que se perseguía. La pasivación de las superficies de Si tipo-n provocada por los composites estudiados responde a un mecanismo pasivador asistido por cargas.
- Se realizó un estudio sobre pre-tratamientos de las superficies de Si en el que se observó que la capa de óxido nativo SiO₂ era beneficiosa en la pasivación de la superficie de las obleas, eliminándose la necesidad de prelavado con HF las obleas de Si como suele ser habitual en el procesamiento de células solares.
- Se fabricó un sencillo modelo de célula solar híbrida orgánica/inorgánica con un amplio margen de mejora pero que muestra un comportamiento fotovoltaico potencialmente bueno.

8.2. Conclusions

The main conclusions obtained along this research work are presented in this chapter.

Cr doped SnO₂ Microstructures

- In this work, microstructures of Cr doped SnO₂ have been obtained in a controlled and reproducible way by using a vapour-solid method. Among the different microstructures, Cr doped SnO₂ microtubes exhibiting squared sections, with several tens of μm thickness and mm length, are the most abundant. The precursor used in the fabrication of these microstructures was a mixture of SnO₂ and Cr₂O₃ powders in different weight ratios and the optimized thermal treatments were carried out at 1400 °C for 10 h in the presence of an Ar flow of 1.5 l / min.
- The presence of Cr as a dopant has been confirmed by XRF and EDS. The dopant is homogeneously distributed along the microtubes, as confirmed by the XRF measurements, reaching concentrations close to 1% at., independently of the considered Cr content in the precursor mixture, as measured by the EDS.
- The lateral faces of the microtubes belong to the {110} family planes presenting a preferential [001] growth direction, as determined by a combined XRD, EBSD and Raman polarized study.
- An increase of the vibrational modes around 700 cm⁻¹ observed in the Raman spectra together with the spreading of the peak around 5 eV in the XPS spectra, indicate that the presence of Cr may be related to the generation of defects that introduce some disorder into the SnO₂ network.
- The reduction of the position of the Fermi level with respect to the BV, in about 0.5 eV, indicates a smaller n-type character in the SnO₂:Cr microtubes.

Optical properties of Cr doped SnO₂ microstructures: applications in optical resonators and light guides.

- The purplish coloration observed in the Cr doped structures is attributed to the presence of Cr³⁺ and Cr⁴⁺ ions in the SnO₂ lattice, according to the XPS and CL measurements, being discarded the presence of particles of Cr₂O₃ or any other Cr based oxides as an origin of the coloration.
- The luminescence of Cr doped microstructures analyzed by CL, presents two new emissions as compared to undoped microstructures, centered on 1.4 and 1.79 eV. The first one is attributed to the presence of SnO₂ intrinsic defects induced by Cr as dopant, which introduces deep levels in the gap, while the second one is due to the Cr³⁺ intra-ionic transitions (²E-⁴A₂), known as “R-lines”, associated to Cr located in octahedral positions. Moreover, in Cr doped samples, the luminescence associated with oxygen vacancies, characteristic of the undoped SnO₂ luminescence, is strongly reduced. By doping SnO₂ with Cr the emission of tin oxide can be tuned from the visible emission to a narrow near-IR emission.
- By means of PL measurements, which are in complete agreement with CL ones, we were able to analyze the behaviour of some of these microstructures as resonant cavities.
- The different optical resonances have been studied in terms of doping, morphology and dimensions of the microstructures under study. *Fabry-Pérot* (FP), *Whispering-Gallery Mode* (WGM) and mixed FP-WGM resonances coexisting in the same structure, have been observed. From the study of these phenomena we have obtained an experimental value of the group refractive index for the Cr doped SnO₂ of $\bar{n}_g = 1.98 \pm 0.25$.
- The quality and finesse factors of these microstructures have been studied to characterize them as resonant cavities, obtaining reasonably high values in some of them.

- The waveguiding behaviour of the microstructures was also studied, and as a result the microstructures exhibit the capability to guide the light of different λ along their length without remarkable losses.

Elongated Cr doped SnO₂ nanostructures

- Different Cr doped SnO₂ nanostructures, as nanowires, nanobelts, boomerangs and stepped rods were obtained by using a vapour-solid method with dimensions of several hundred nm thickness and several μm length. A controlled mixture of metallic Sn and Cr₂O₃ powders has been used as precursor in the fabrication of these nanostructures and the optimized thermal treatments have been carried out at 800 °C for 5h in the presence of an Ar flow of 0.8 l / min.
- Cr doping introduces some changes with respect to undoped samples, such as the reduction of zig-zag structures, a length increase of the nanowires and the appearance of more irregular structures with rough surfaces and secondary growths.
- Among the grown nanostructures the zig-zag nanowires and the boomerangs are the most relevant ones. The formed angles between the branches of this type of nanostructures, alternating different crystallographic directions, are 60°, 112° and 135°. These angles involve the alternation of the [101] and [10-1], [10-1] and [-10-1], and [100] and [010] growth directions respectively.
- The presence of Cr as a dopant has been confirmed by EDS and XAS. The Cr concentrations are close to 1% at, as confirmed by the EDS measurements.
- The presence of other oxides or impurities different from Cr in the SnO₂ matrix lattice was totally discarded, as confirmed by XRD, TEM, Raman Spectroscopy and XAS measurements.

- In the luminescence of Cr doped nanostructures, some changes as compared to undoped SnO₂ nanostructures were observed: the presence of two emissions peaked at 1.5 and 1.75 eV, the decay of the blue band (2.58 eV) and an increase of the orange (1.94 eV) and green (2.25 eV) emissions intensities associated with oxygen vacancies. The new emission around 1.5 eV is associated with intrinsic SnO₂ defects, which introduce deep levels within the gap, while the band at 1.75 eV is associated with the R-lines of Cr³⁺ in octahedral positions. On the other hand, the increase of the orange and green band intensities is associated to an increase in the oxygen vacancies.
- The main doping mechanism is the substitution of Sn⁴⁺ ions by Cr⁴⁺ ions, although the presence, in much less concentration, of some Cr³⁺ ions is also considered, as confirmed by the complementary XAS and CL measurements.

Nano and microstructures of Li₂SnO₃

- Nano and microstructures of the ternary compound Li₂SnO₃ have been synthesized by using a vapour-solid method. The used precursors were metallic Sn and Li₂CO₃, and the thermal treatments between 700-900 °C during 5h in presence of an Ar flow of 0.8 l/min.
- The obtained structures exhibit complex morphology with branched structures, as shown by SEM and TEM images. Two different branched structures have been obtained referred as tree-like and brush-like structures. Nanobelts and nanowires are also formed in lower concentration.
- In bidimensional branched structures, the growth direction is perpendicular to the family planes {130} and {200}, with the lateral branches forming 60° with the main branch. Nanobelts present an equivalent growth. Other observed branched structures grow following

the [001] direction, and in the main branch of several of these structures has been observed the presence of stacking faults defects.

- All the studied nanostructures present the monoclinic structure of Li_2SnO_3 , as demonstrated by XRD and Raman measurements, although the presence of isolated SnO_2 : Li domains and/or structures cannot be totally discarded specially in the case of the structures grown at higher temperatures.
- Li incorporation in the nanostructures has been detected by EELS and XPS measurements.
- The nanostructures luminescence consists of a broad and complex emission formed by several bands, with the more intense emissions at around 2, 2.25 and 3 eV. It was observed that the dominant luminescent bands varied between the two types of branched structures.
- The high luminescent intensity of these structures opens the possibility of their possible application in light emitting devices.

Applications of SnO_2 nanostructures in the passivation of Si surfaces and hybrid solar cells

- In this section, a composite material was fabricated from the conductive polymer PEDOT: PSS and SnO_2 nanostructures, nanoparticles or nanowires, and applied for achieving passivation of Si surfaces. The average thickness of the spin-coated layers of the composite material is 120 nm.
- The fabrication techniques employed in this work involve reduced costs and ease of implementation in order to present an alternative to the complex and costly fabrication techniques of Si passivation layers commonly used in industrial applications.
- The percentage of the introduced nanostructures into the polymer is less than 10% weight in order to avoid percolation of the nanostructures and

the modification of the p-type character of the polymer, and maintaining its transparency.

- The values of the obtained average lifetimes have been reasonably high, taking into account the simplicity and economy of the involved processes, reaching 275 μ s, demonstrating the passive character that was pursued. The surface passivation of n-type Si responds to a passive mechanism assisted by charges.
- A pre-treatment study of Si surfaces was carried out, and it was observed that the SiO₂ native oxide layer was beneficial for the surface passivation of the wafers, eliminating the need to use the common pre-cleaning processes with HF used in the solar cell processing.
- A simple organic/inorganic hybrid solar cell model was fabricated as a proof of concept showing a potentially good photovoltaic behaviour, with a high margin of improvement.

Referencias

1. Badeker, K., Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds. *Ann. Phys* **1907**, 22, 749.
2. Bauer, G., Elektrisches Und Optisches Verhalten Von Halbleitern. XIII Messungen an Cd-, Tl-Und Sn-Oxyden. *Annalen der Physik* **1937**, 422, 433-445.
3. Hartnagel, H., *Semiconducting Transparent Thin Films*; CRC Press, **1995**.
4. Ginley, D. S.; Bright, C., Transparent Conducting Oxides. *Mrs Bulletin* **2000**, 25, 15-18.
5. Granqvist, C. G., Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, 91, 1529-1598.
6. Ellmer, K.; Klein, A., Zno and Its Applications. In *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Springer: **2008**; pp 1-33.
7. Fortunato, E.; Ginley, D.; Hosono, H.; Paine, D. C., Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS bulletin* **2007**, 32, 242-247.
8. Bolzan, A. A.; Fong, C.; Kennedy, B. J.; Howard, C. J., Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **1997**, 53, 373-380.
9. Gopel, W., Chemisorption and Charge Transfer at Ionic Semiconductor Surfaces: Implications in Designing Gas Sensors. *Progress in Surface Science* **1985**, 20, 9-103.
10. Madou, M. J.; Morrison, S. R., *Chemical Sensing with Solid State Devices*; Elsevier, **2012**.
11. Hagen, W.; Lambrich, R. E.; Lagois, J., Semiconducting Gas Sensors. In *Festkörperprobleme* 23, Springer: 1983; pp 259-274.
12. Kılıç, Ç.; Zunger, A., Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Physical Review Letters* **2002**, 88, 095501.
13. Hoffman, R.; Norris, B. J.; Wager, J., Zno-Based Transparent Thin-Film Transistors. *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 733-735.
14. Masuda, S.; Kitamura, K.; Okumura, Y.; Miyatake, S.; Tabata, H.; Kawai, T., Transparent Thin Film Transistors Using Zno as an Active Channel Layer and Their Electrical Properties. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 1624-1630.
15. Presley, R.; Munsee, C.; Park, C.; Hong, D.; Wager, J.; Keszler, D., Tin Oxide Transparent Thin-Film Transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2004**, 37, 2810.

REFERENCIAS

16. Klein, A.; Körber, C.; Wachau, A.; Säuberlich, F.; Gassenbauer, Y.; Harvey, S. P.; Proffitt, D. E.; Mason, T. O., Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials* **2010**, *3*, 4892-4914.
17. Batzill, M.; Diebold, U., The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Progress in Surface Science* **2005**, *79*, 47-154.
18. Fuller, M.; Warwick, M., The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Tin (IV) Oxide. *Journal of Catalysis* **1973**, *29*, 441-450.
19. Fuller, M. J.; Warwick, M., The Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Carbon Monoxide over SnO₂-CuO Gels. *Journal of Catalysis* **1976**, *42*, 418-424.
20. Harrison, P. G.; Bailey, C.; Azelee, W., Modified Tin (IV) Oxide (M/SnO₂ M= Cr, La, Pr, Nd, Sm, Gd) Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide and Propane. *Journal of Catalysis* **1999**, *186*, 147-159.
21. Park, P.; Kung, H. H.; Kim, D.-W.; Kung, M., Characterization of SnO₂/Al₂O₃ Lean No X Catalysts. *Journal of Catalysis* **1999**, *184*, 440-454.
22. Idota, Y.; Kubota, T.; Matsufuji, A.; Maekawa, Y.; Miyasaka, T., Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material. *Science* **1997**, *276*, 1395-1397.
23. Li, N.; Martin, C. R., A High-Rate, High-Capacity, Nanostructured Sn-Based Anode Prepared Using Sol-Gel Template Synthesis. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, A164-A170.
24. Fan, J.; Wang, T.; Yu, C.; Tu, B.; Jiang, Z.; Zhao, D., Ordered, Nanostructured Tin-Based Oxides/Carbon Composite as the Negative-Electrode Material for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1432-1436.
25. Choi, Y.-J.; Hwang, I.-S.; Park, J.-G.; Choi, K. J.; Park, J.-H.; Lee, J.-H., Novel Fabrication of an SnO₂ Nanowire Gas Sensor with High Sensitivity. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 095508.
26. Leite, E.; Weber, I.; Longo, E.; Varela, J. A., A New Method to Control Particle Size and Particle Size Distribution of SnO₂ Nanoparticles for Gas Sensor Applications. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 965-968.
27. Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G.; Pan, Z.; Wang, Z. L., Stable and Highly Sensitive Gas Sensors Based on Semiconducting Oxide Nanobelts. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 1869-1871.
28. Ying, Z.; Wan, Q.; Song, Z.; Feng, S., SnO₂ Nanowhiskers and their Ethanol Sensing Characteristics. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1682.

REFERENCIAS

29. Tien, L.; Sadik, P.; Norton, D.; Voss, L.; Pearton, S.; Wang, H.; Kang, B.; Ren, F.; Jun, J.; Lin, J., Hydrogen Sensing at Room Temperature with Pt-Coated ZnO Thin Films and Nanorods. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 222106.
30. Trocino, S.; Donato, A.; Latino, M.; Donato, N.; Leonardi, S. G.; Neri, G., Pt-TiO₂/MWCNTs Hybrid Composites for Monitoring Low Hydrogen Concentrations in Air. *Sensors* **2012**, *12*, 12361-12373.
31. Lu, Y.; Li, J.; Han, J.; Ng, H.-T.; Binder, C.; Partridge, C.; Meyyappan, M., Room Temperature Methane Detection Using Palladium Loaded Single-Walled Carbon Nanotube Sensors. *Chemical Physics Letters* **2004**, *391*, 344-348.
32. Kruse, N.; Frennet, A.; Bastin, J.-M., *Catalysis and Automotive Pollution Control Iv*; Elsevier, **1998**; Vol. 116.
33. Mali, J. M.; Arbuj, S. S.; Ambekar, J. D.; Rane, S. B.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P., Synthesis of SnO₂ Nano Rods and their Photocatalytic Properties. *Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing* **2013**, *3*, 121-125.
34. Huang, H.; Tian, S.; Xu, J.; Xie, Z.; Zeng, D.; Chen, D.; Shen, G., Needle-Like Zn-Doped SnO₂ Nanorods with Enhanced Photocatalytic and Gas Sensing Properties. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 105502.
35. Wang, Y.; Lee, J. Y.; Zeng, H. C., Polycrystalline SnO₂ Nanotubes Prepared Via Infiltration Casting of Nanocrystallites and Their Electrochemical Application. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 3899-3903.
36. Du, N.; Zhang, H.; Chen, J.; Sun, J.; Chen, B.; Yang, D., Metal Oxide and Sulfide Hollow Spheres: Layer-by-Layer Synthesis and their Application in Lithium-Ion Battery. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 14836-14842.
37. Wang, Y.; Lee, J. Y., One-Step, Confined Growth of Bimetallic Tin–Antimony Nanorods in Carbon Nanotubes Grown in Situ for Reversible Li⁺ Ion Storage. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 7039-7042.
38. Huang, H.; Lee, Y.; Tan, O.; Zhou, W.; Peng, N.; Zhang, Q., High Sensitivity SnO₂ Single-Nanorod Sensors for the Detection of H₂ Gas at Low Temperature. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 115501.
39. Zhao, N.; Wang, G.; Huang, Y.; Wang, B.; Yao, B.; Wu, Y., Preparation of Nanowire Arrays of Amorphous Carbon Nanotube-Coated Single Crystal SnO₂. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 2612-2614.
40. Cao, F.; Shi, W.; Zhao, L.; Song, S.; Yang, J.; Lei, Y.; Zhang, H., Hydrothermal Synthesis and High Photocatalytic Activity of 3D Wurtzite ZnSe Hierarchical Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 17095-17101.

REFERENCIAS

41. Shao, Y.; Sun, J.; Gao, L., Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Nanocolumns of Cobalt Hydroxide and Cobalt Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 6566-6572.
42. Lekshmy, S. S.; Joy, K., Structural and Optoelectronic Properties of Indium Doped SnO₂ Thin Films Deposited by Sol Gel Technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2014**, *25*, 1664-1672.
43. Kar, A.; Patra, A., Optical and Electrical Properties of Eu³⁺-Doped SnO₂ Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 4375-4380.
44. Giraldi, T.; Escote, M.; Bernardi, M.; Bouquet, V.; Leite, E.; Longo, E.; Varela, J. A., Effect of Thickness on the Electrical and Optical Properties of Sb Doped SnO₂ (ATO) Thin Films. *Journal of Electroceramics* **2004**, *13*, 159-165.
45. Bagheri-Mohagheghi, M.-M.; Shokooh-Saremi, M., The Influence of Al Doping on the Electrical, Optical and Structural Properties of SnO₂ Transparent Conducting Films Deposited by the Spray Pyrolysis Technique. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2004**, *37*, 1248.
46. Kumar, V.; Govind, A.; Nagarajan, R., Optical and Photocatalytic Properties of Heavily F—Doped SnO₂ Nanocrystals by a Novel Single-Source Precursor Approach. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 5637-5645.
47. Jiang, L.; Sun, G.; Zhou, Z.; Sun, S.; Wang, Q.; Yan, S.; Li, H.; Tian, J.; Guo, J.; Zhou, B., Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO₂ Nanoparticles and Application in Electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8774-8778.
48. Chiu, H.-C.; Yeh, C.-S., Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and their Gas-Sensing of Alcohol. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 7256-7259.
49. Wang, Y.; Jiang, X.; Xia, Y., A Solution-Phase, Precursor Route to Polycrystalline SnO₂ Nanowires that can be used for Gas Sensing under Ambient Conditions. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 16176-16177.
50. Luo, S.; Chu, P. K.; Liu, W.; Zhang, M.; Lin, C., Origin of Low-Temperature Photoluminescence from SnO₂ Nanowires Fabricated by Thermal Evaporation and Annealed in Different Ambients. *Applied physics letters* **2006**, *88*, 183112.
51. Qin, L.; Xu, J.; Dong, X.; Pan, Q.; Cheng, Z.; Xiang, Q.; Li, F., The Template-Free Synthesis of Square-Shaped SnO₂ Nanowires: The Temperature Effect and Acetone Gas Sensors. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 185705.
52. Luo, S.; Fan, J.; Liu, W.; Zhang, M.; Song, Z.; Lin, C.; Wu, X.; Chu, P. K., Synthesis and Low-Temperature Photoluminescence Properties of SnO₂ Nanowires and Nanobelts. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1695.
53. Chen, Y.; Zhu, C.; Cao, M.; Wang, T., Photoresponse of SnO₂ Nanobelts Grown in Situ on Interdigital Electrodes. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 285502.

REFERENCIAS

54. Choi, S.-W.; Katoch, A.; Sun, G.-J.; Wu, P.; Kim, S. S., NO₂-Sensing Performance of SnO₂ Microrods by Functionalization of Ag Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 2834-2841.
55. Wang, X.; Zhao, C.; Liu, R.; Liu, X.; Shen, Q., Preparation and Comparative Structural Properties of Porous SnO₂ Microrods and Submicrorods. *Ionics* **2014**, *20*, 841-848.
56. Wang, X.; Fan, H.; Ren, P., Electrospinning Derived Hollow SnO₂ Microtubes with Highly Photocatalytic Property. *Catalysis Communications* **2013**, *31*, 37-41.
57. Duan, J.; Cao, Q.; Yang, S.; Huang, H.; Zhao, X.; Zhang, R.; Cheng, G., Preparation and Characterization of Rectangular Tin Dioxide Microtubes. *Journal of Crystal Growth* **2006**, *289*, 164-167.
58. Wang, N.; Cao, X.; Guo, L., Facile One-Pot Solution Phase Synthesis of SnO₂ Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 12616-12622.
59. Wang, H.; Liang, Q.; Wang, W.; An, Y.; Li, J.; Guo, L., Preparation of Flower-Like SnO₂ Nanostructures and their Applications in Gas-Sensing and Lithium Storage. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 2942-2947.
60. Ohgi, H.; Maeda, T.; Hosono, E.; Fujihara, S.; Imai, H., Evolution of Nanoscale SnO₂ Grains, Flakes, and Plates into Versatile Particles and Films through Crystal Growth in Aqueous Solutions. *Crystal Growth & Design* **2005**, *5*, 1079-1083.
61. Liu, Y.; Dong, J.; Liu, M., Well-Aligned “Nano-Box-Beams” of SnO₂. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 353-356.
62. Liu, Y.; Liu, M., Growth of Aligned Square-Shaped SnO₂ Tube Arrays. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 57-62.
63. Kar, A.; Kundu, S.; Patra, A., Surface Defect-Related Luminescence Properties of SnO₂ Nanorods and Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *115*, 118-124.
64. Wang, D.; Yang, J.; Li, X.; Wang, J.; Li, R.; Cai, M.; Sham, T.; Sun, X., Observation of Surface/Defect States of SnO₂ Nanowires on Different Substrates from X-Ray Excited Optical Luminescence. *Crystal Growth & Design* **2011**, *12*, 397-402.
65. Hu, J.; Bando, Y.; Liu, Q.; Golberg, D., Laser-Ablation Growth and Optical Properties of Wide and Long Single-Crystal SnO₂ Ribbons. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 493-496.
66. Dai, Z.; Pan, Z.; Wang, Z., Ultra-Long Single Crystalline Nanoribbons of Tin Oxide. *Solid State Communications* **2001**, *118*, 351-354.
67. Gubbala, S.; Chakrapani, V.; Kumar, V.; Sunkara, M. K., Band-Edge Engineered Hybrid Structures for Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO₂ Nanowires. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 2411-2418.

REFERENCIAS

68. Chen, Y.; Cui, X.; Zhang, K.; Pan, D.; Zhang, S.; Wang, B.; Hou, J., Bulk-Quantity Synthesis and Self-Catalytic VLS Growth of SnO₂ Nanowires by Lower-Temperature Evaporation. *Chemical Physics Letters* **2003**, *369*, 16-20.
69. Maestre, D.; Cremades, A.; Piqueras, J., Growth and Luminescence Properties of Micro- and Nanotubes in Sintered Tin Oxide. *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 044316.
70. Maestre, D.; Hernández, E.; Cremades, A.; Amati, M.; Piqueras, J., Synthesis and Characterization of Small Dimensional Structures of Er-Doped SnO₂ and Erbium-Tin-Oxide. *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 2478-2484.
71. Li, P.; Guo, X.; Wang, X.; Tang, W., Synthesis, Photoluminescence and Dielectric Properties of O-Deficient SnO₂ Nanowires. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *479*, 74-77.
72. Zhang, S.; Chen, Y.; Yu, Y.; Wu, H.; Wang, S.; Zhu, B.; Huang, W.; Wu, S., Synthesis, Characterization of Cr-Doped TiO₂ Nanotubes with High Photocatalytic Activity. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10*, 871-875.
73. Zhu, H.; Tao, J.; Dong, X., Preparation and Photoelectrochemical Activity of Cr-Doped TiO₂ Nanorods with Nanocavities. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 2873-2879.
74. Vasquez, G. C.; Peche-Herrero, M. A.; Maestre, D.; Cremades, A.; Ramirez-Castellanos, J.; Gonzalez-Calbet, J. M.; Piqueras, J., Cr Doped Titania Microtubes and Microrods Synthesized by a Vapor-Solid Method. *Crystal Engineering Communications* **2013**, *15*, 5490-5495.
75. López, I.; Nogales, E.; Méndez, B.; Piqueras, J.; Peche, A.; Ramírez-Castellanos, J.; González-Calbet, J. M., Influence of Sn and Cr Doping on Morphology and Luminescence of Thermally Grown Ga₂O₃ Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 3036-3045.
76. Nogales Díaz, E.; García, J. A.; Méndez Martín, B.; Piqueras de Noriega, J., Red Luminescence of Cr in β -Ga₂O₃ Nanowires. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*.
77. Xing, G.; Yi, J.; Wang, D.; Liao, L.; Yu, T.; Shen, Z.; Huan, C.; Sum, T.; Ding, J.; Wu, T., Strong Correlation between Ferromagnetism and Oxygen Deficiency in Cr-Doped In₂O_{3- δ} Nanostructures. *Physical Review B* **2009**, *79*, 174406.
78. Hong, N. H.; Sakai, J.; Huong, N. T.; Ruyter, A.; Brizé, V., Magnetism in Transition-Metal-Doped In₂O₃ Thin Films. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, *18*, 6897.
79. Liu, H.; Zhang, X.; Li, L.; Wang, Y.; Gao, K.; Li, Z.; Zheng, R.; Ringer, S.; Zhang, B.; Zhang, X., Role of Point Defects in Room-Temperature Ferromagnetism of Cr-Doped ZnO. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 072511.
80. Wu, C.; Shen, L.; Zhang, Y.-C.; Huang, Q., Solvothermal Synthesis of Cr-Doped ZnO Nanowires with Visible Light-Driven Photocatalytic Activity. *Materials Letters* **2011**, *65*, 1794-1796.

REFERENCIAS

81. Lopez-Navarrete, E.; Caballero, A.; Orera, V. M.; Lázaro, F. J.; Ocaña, M., Oxidation State and Localization of Chromium Ions in Cr-Doped Cassiterite and Cr-Doped Malayaite. *Acta Materialia* **2003**, *51*, 2371-2381.
82. Lopez-Navarrete, E.; Gonzalez-Elipe, A.; Ocana, M., Non-Conventional Synthesis of Cr-Doped SnO₂ Pigments. *Ceramics International* **2003**, *29*, 385-392.
83. Hong, N. H.; Sakai, J.; Prellier, W.; Hassini, A., Transparent Cr-Doped SnO₂ Thin Films: Ferromagnetism Beyond Room Temperature with a Giant Magnetic Moment. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, *17*, 1697.
84. Aragón, F.; Coaquira, J.; Candela, D.; Saitovitch, E. B.; Hidalgo, P.; Gouvêa, D.; Morais, P. In Structural and Hyperfine Properties of Cr-Doped SnO₂ Nanoparticles, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing: **2010**; p 012079.
85. Lavanya, N.; Radhakrishnan, S.; Sekar, C.; Navaneethan, M.; Hayakawa, Y., Fabrication of Cr Doped SnO₂ Nanoparticles Based Biosensor for the Selective Determination of Riboflavin in Pharmaceuticals. *Analyst* **2013**, *138*, 2061-2067.
86. Vosgueritchian, M.; Lipomi, D. J.; Bao, Z., Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 421-428.
87. Kim, Y. H.; Sachse, C.; Machala, M. L.; May, C.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K., Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 1076-1081.
88. Alemu, D.; Wei, H.-Y.; Ho, K.-C.; Chu, C.-W., Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode by Simple Film Treatment with Methanol for ITO-Free Polymer Solar Cells. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 9662-9671.
89. Schmidt, J.; Titova, V.; Zielke, D., Organic-Silicon Heterojunction Solar Cells: Open-Circuit Voltage Potential and Stability. *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 183901.
90. Zielke, D.; Pazidis, A.; Werner, F.; Schmidt, J., Organic-Silicon Heterojunction Solar Cells on n-Type Silicon Wafers: The BackPEDOT Concept. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *131*, 110-116.
91. Lu, W.; Wang, C.; Yue, W.; Chen, L., Si/ PEDOT:PSS Core/Shell Nanowire Arrays for Efficient Hybrid Solar Cells. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3631-3634.
92. Moiz, S. A.; Nahhas, A. M.; Um, H.-D.; Jee, S.-W.; Cho, H. K.; Kim, S.-W.; Lee, J.-H., A Stamped PEDOT:PSS –Silicon Nanowire Hybrid Solar Cell. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 145401.

REFERENCIAS

93. Sharma, M.; Pudasaini, P. R.; Ruiz-Zepeda, F.; Elam, D.; Ayon, A. A., Ultrathin, Flexible Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Silicon Nanowires and PEDOT:PSS. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 4356-4363.
94. Jayawardena, K. I.; Rozanski, L. J.; Mills, C. A.; Beliatis, M. J.; Nismy, N. A.; Silva, S. R. P., 'Inorganics-in-Organics': Recent Developments and Outlook for 4G Polymer Solar Cells. *Nanoscale* **2013**, *5*, 8411-8427.
95. Lining, H.; Rusli; Changyun, J.; Hao, W.; Lai, D., Simple Approach of Fabricating High Efficiency Si Nanowire/Conductive Polymer Hybrid Solar Cells. *Electron Device Letters, IEEE* **2011**, *32*, 1406-1408.
96. Sakai, N.; Prasad, G. K.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T., Layer-by-Layer Assembled TiO₂ Nanoparticle/ PEDOT:PSS Composite Films for Switching of Electric Conductivity in Response to Ultraviolet and Visible Light. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3596-3598.
97. Wang, S.-J.; Park, H.-H., Study of PEDOT:PSS-SnO₂ Nanocomposite Film as an Anode for Polymer Electronics. *Journal of Electroceramics* **2007**, *18*, 161-165.
98. Courtney, I. A.; Dahn, J., Electrochemical and in Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 2045-2052.
99. Courtney, I. A.; Dahn, J., Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO₂ and Sn₂ BPO 6 Glass. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 2943-2948.
100. Fang, L.; Chowdari, B., Sn-Ca Amorphous Alloy as Anode for Lithium Ion Battery. *Journal of Power Sources* **2001**, *97*, 181-184.
101. Besenhard, J.; Yang, J.; Winter, M., Will Advanced Lithium-Alloy Anodes Have a Chance in Lithium-Ion Batteries? *Journal of Power Sources* **1997**, *68*, 87-90.
102. Zhang, D.; Zhang, S.; Jin, Y.; Yi, T.; Xie, S.; Chen, C., Li₂SnO₃ Derived Secondary Li-Sn Alloy Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *415*, 229-233.
103. Teo, L.; Buraidah, M.; Nor, A.; Majid, S., Conductivity and Dielectric Studies of Li₂SnO₃. *Ionics* **2012**, *18*, 655-665.
104. Wang, Q.; Huang, Y.; Miao, J.; Wang, Y.; Zhao, Y., Hydrothermal Derived Li₂SnO₃/C Composite as Negative Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 6923-6929.
105. Zhao, Y.; Huang, Y.; Wang, Q.; Wang, X.; Zong, M., Carbon-Doped Li₂SnO₃/Graphene as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Ceramics International* **2013**, *39*, 1741-1747.

REFERENCIAS

106. Zhao, Y.; Huang, Y.; Wang, Q.; Wang, X.; Zong, M.; Wu, H.; Zhang, W., Graphene Supported Li_2SnO_3 as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electronic Materials Letters* **2013**, 9, 683-686.
107. Zhao, Y.; Huang, Y.; Wang, Q., Graphene Supported Poly-Pyrrole (PPY)/ Li_2SnO_3 Ternary Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Ceramics International* **2013**, 39, 6861-6866.
108. Inagaki, M.; Nakai, S.; Ikeda, T., Synthesis and Sintering of Li_2SnO_3 . *Journal of Nuclear Materials* **1988**, 160, 224-228.
109. Moritani, K.; Moriyama, H., In Situ Luminescence Measurement of Irradiation Defects in Ternary Lithium Ceramics under Ion Beam Irradiation. *Journal of Nuclear Materials* **1997**, 248, 132-139.
110. Huang, Y.; Wang, G.; Wu, T.; Peng, S., Catalytic Oxydehydrogenation of Isobutane over Lithium-Based Oxides. *Journal of Natural Gas Chemistry* **1998**, 7, 102-107.
111. Pang, L. X.; Zhou, D., Microwave Dielectric Properties of Low-Firing Li_2MO_3 (M= Ti, Zr, Sn) Ceramics with B_2O_3 -CuO Addition. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, 93, 3614-3617.
112. Fu, Z.; Liu, P.; Ma, J.; Guo, B.; Chen, X.; Zhang, H., Microwave Dielectric Properties of Low-Fired Li_2SnO_3 Ceramics Co-Doped with MgO–LiF. *Materials Research Bulletin* **2016**, 77, 78-83.
113. Liu, C.; Wu, N.; Mao, Y.; Bian, J., Phase Formation, Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Li_2SnO_3 -MO (M= Mg, Zn,) Ceramics. *Journal of Electroceramics* **2014**, 32, 199-204.
114. Lang, G., Strukturvergleiche an Ternären Und Quarternären Oxiden. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1966**, 348, 246-256.
115. Tromel, M.; Hauck, J., Disorder in Lattices of Li_2SnO_3 Type and Low Temperature Form of This Compound. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1970**, 373, 8-&.
116. Hodeau, J.; Marezio, M.; Santoro, A.; Roth, R., Neutron Profile Refinement of the Structures of Li_2SnO_3 and Li_2ZrO_3 . *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 45, 170-179.
117. Shein, I.; Denisova, T.; Baklanova, Y. V.; Ivanovskii, A., Structural, Electronic Properties and Chemical Bonding in Protonated Lithium Metallates $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MO}_3$ (M= Ti, Zr, Sn). *Journal of Structural Chemistry* **2011**, 52, 1043-1050.
118. Howard, J.; Holzwarth, N., First-Principles Simulations of the Porous Layered Calcogenides $\text{Li}_{2+x}\text{SnO}_3$ and $\text{Li}_{2+x}\text{SnS}_3$. *Physical Review B* **2016**, 94, 064108.

REFERENCIAS

119. Maestre, D.; Haussler, D.; Cremades, A.; Jager, W.; Piqueras, J., Complex Defect Structure in the Core of Sn-Doped In₂O₃ Nanorods and Its Relationship with a Dislocation-Driven Growth Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 18083-18087.
120. Nogales, E.; Méndez, B.; Piqueras, J.; García, J., Europium Doped Gallium Oxide Nanostructures for Room Temperature Luminescent Photonic Devices. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 115201.
121. Sotillo, B.; Fernández, P.; Piqueras, J., Cathodoluminescence of in Doped ZnS Nanostructures Grown by Vapor–Solid Method. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *563*, 113-118.
122. Kanaya, K.; Okayama, S., Penetration and Energy-Loss Theory of Electrons in Solid Targets. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1972**, *5*, 43.
123. Nishikawa, S.; Kikuchi, S., Diffraction of Cathode Rays by Mica. *Nature* **1928**, *121*, 1019-1020.
124. Presser, V.; Schuster, B. E.; Casu, M.; Heinemeyer, U.; Schreiber, F.; Nickel, K.; Chasse, T., Raman Polarization Studies of Highly Oriented Organic Thin Films. *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, *40*, 2015-2022.
125. Porto, S.; Fleury, P.; Damen, T., Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. *Physical Review* **1967**, *154*, 522.
126. Livneh, T.; Lilach, Y.; Popov, I.; Kolmakov, A.; Moskovits, M., Polarized Raman Scattering from a Single, Segmented SnO₂ Wire. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 17270-17277.
127. Dasgupta, N. P.; Sun, J.; Liu, C.; Brittnan, S.; Andrews, S. C.; Lim, J.; Gao, H.; Yan, R.; Yang, P., 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires–Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 2137-2184.
128. Huang, G.; Bolaños Quiñones, V. A.; Ding, F.; Kiravittaya, S.; Mei, Y.; Schmidt, O. G., Rolled-up Optical Microcavities with Subwavelength Wall Thicknesses for Enhanced Liquid Sensing Applications. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3123-3130.
129. Liu, S.-J.; Chen, L.-Y.; Liu, C.-Y.; Fang, H.-W.; Hsieh, J.-H.; Juang, J.-Y., Physical Properties of Polycrystalline Cr-Doped SnO₂ Films Grown on Glasses Using Reactive Dc Magnetron Co-Sputtering Technique. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 2254-2258.
130. Dong, H.; Sun, S.; Sun, L.; Zhou, W.; Zhou, L.; Shen, X.; Chen, Z.; Wang, J.; Zhang, L., Thermodynamic-Effect-Induced Growth, Optical Modulation and UV Lasing of Hierarchical ZnO Fabry–Pérot Resonators. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 3069-3074.

REFERENCIAS

131. Zhao, X.; Liu, B.; Cao, M., Engineering Microtubular SnO₂ Architecture Assembled by Interconnected Nanosheets for High Lithium Storage Capacity. *RSC Advances* **2015**, *5*, 30053-30061.
132. Ortega, Y.; Dieker, C.; Jäger, W.; Piqueras, J.; Fernández, P., Voids, Nanochannels and Formation of Nanotubes with Mobile Sn Fillings in Sn Doped ZnO Nanorods. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 225604.
133. Sun, X.; Yu, S.; Xu, C.; Yuen, C.; Chen, B.; Li, S., Room-Temperature Ultraviolet Lasing from Zinc Oxide Microtubes. *Japanese Journal of Applied Physics* **2003**, *42*, L1229.
134. Wen, Z.; Wang, Q.; Zhang, Q.; Li, J., In Situ Growth of Mesoporous SnO₂ on Multiwalled Carbon Nanotubes: A Novel Composite with Porous-Tube Structure as Anode for Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2772-2778.
135. Wang, H.; Xi, L.; Ma, R.; Lu, Z.; Chung, C. Y.; Bello, I.; Zapien, J. A., Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Porous SnO₂ Nanotubes and Their Lithium Ion Storage Properties. *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, *190*, 104-110.
136. Wu, J.; Zeng, D.; Wang, X.; Zeng, L.; Huang, Q.; Tang, G.; Xie, C., Mechanistic Insights into Formation of SnO₂ Nanotubes: Asynchronous Decomposition of Poly (Vinylpyrrolidone) in Electrospun Fibers During Calcining Process. *Langmuir* **2014**, *30*, 11183-11189.
137. Bae, C.; Yoo, H.; Kim, S.; Lee, K.; Kim, J.; Sung, M. M.; Shin, H., Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Fabrication, Characterization, and Applications. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 756-767.
138. Xu, M.; Zhao, M.; Wang, F.; Guan, W.; Yang, S.; Song, X., Facile Synthesis and Electrochemical Properties of Porous SnO₂ Micro-Tubes as Anode Material for Lithium-Ion Battery. *Materials Letters* **2010**, *64*, 921-923.
139. Morin, S. A.; Bierman, M. J.; Tong, J.; Jin, S., Mechanism and Kinetics of Spontaneous Nanotube Growth Driven by Screw Dislocations. *Science* **2010**, *328*, 476-480.
140. Zhou, J.; Wang, Z.; Wang, L.; Wu, M.; Ouyang, S.; Gu, E., Synthesis of ZnO Hexagonal Tubes by a Microwave Heating Method. *Superlattices and Microstructures* **2006**, *39*, 314-318.
141. Wei, A.; Sun, X. W.; Xu, C.; Dong, Z. L.; Yang, Y.; Tan, S.; Huang, W., Growth Mechanism of Tubular ZnO Formed in Aqueous Solution. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1740.
142. Zhan, J.; Dong, H.; Sun, S.; Ren, X.; Liu, J.; Chen, Z.; Lienau, C.; Zhang, L., Surface-Energy-Driven Growth of ZnO Hexagonal Microtube Optical Resonators. *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 126-134.
143. Gao, P. X.; Lao, C. S.; Ding, Y.; Wang, Z. L., Metal/Semiconductor Core/Shell Nanodisks and Nanotubes. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 53-62.

REFERENCIAS

144. Dong, H.; Chen, Z.; Sun, L.; Xie, W.; Tan, H. H.; Lu, J.; Jagadish, C.; Shen, X., Single-Crystalline Hexagonal ZnO Microtube Optical Resonators. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 5510-5515.
145. Liu, W.; Zhang, L.; Cao, L.-X.; Su, G.; Wang, Y.-G., Glass Fibers Templated Preparation of TiO₂ Microtubes Assembled from Nano/Micro Hierarchical TiO₂ Crystals. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 3419-3424.
146. Tan, H.; Ye, E.; Fan, W. Y., Alumina-Template Synthesis of Fluorescent RuO₂ Nanotubes Derived from Ru₃ (Co) 12 Clusters. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 619-623.
147. Niwa, K.; Ikegaya, H.; Hasegawa, M.; Ohsuna, T.; Yagi, T., Submicron Rectangular Hollow Tube Crystals of Rutile-Type GeO₂. *Journal of Crystal Growth* **2010**, *312*, 1731-1735.
148. Chen, J.; Yao, M.; Wang, X., Investigation of Transition Metal Ion Doping Behaviors on TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10*, 163-171.
149. Wilke, K.; Breuer, H., The Influence of Transition Metal Doping on the Physical and Photocatalytic Properties of Titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, *121*, 49-53.
150. Wang, X.; Dai, Z.; Zeng, Z., Search for Ferromagnetism in SnO₂ Doped with Transition Metals (V, Mn, Fe, and Co). *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 045214.
151. Nitta, M.; Kanefusa, S.; Haradome, M., Propane Gas Detector Using SnO₂ Doped with Nb, V, Ti, or Mo. *Journal of the Electrochemical Society* **1978**, *125*, 1676-1679.
152. Yamaga, M.; Henderson, B.; O'Donnell, K.; Cowan, C. T.; Marshall, A., Temperature Dependence of the Lifetime of Cr³⁺ Luminescence in Garnet Crystals I. *Applied Physics B* **1990**, *50*, 425-431.
153. Van Komen, C.; Thurber, A.; Reddy, K.; Hays, J.; Punnoose, A., Structure-Magnetic Property Relationship in Transition Metal (M= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Doped SnO₂ Nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 7, 141.
154. Toby Kelsey, E., Atomistic Simulation of the Surface Structure of the TiO₂ Polymorphs Rutile and Anatase. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, *7*, 563-568.
155. Oviedo, J.; Gillan, M., Energetics and Structure of Stoichiometric SnO₂ Surfaces Studied by First-Principles Calculations. *Surface Science* **2000**, *463*, 93-101.
156. Beltran, A.; Andrés, J.; Longo, E.; Leite, E., Thermodynamic Argument About SnO₂ Nanoribbon Growth. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 635-637.
157. Kim, M. H.; Baik, J. M.; Lee, S. J.; Shin, H.-Y.; Lee, J.; Yoon, S.; Stucky, G. D.; Moskovits, M.; Wodtke, A. M., Growth Direction Determination of a Single RuO₂ Nanowire by Polarized Raman Spectroscopy. *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 21, 213108.

REFERENCIAS

158. Zhou, J.; Fang, H.; Maley, J.; Ko, J.; Murphy, M.; Chu, Y.; Sammynaiken, R.; Sham, T., An X-Ray Absorption, Photoemission, and Raman Study of the Interaction between SnO₂ Nanoparticle and Carbon Nanotube. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 6114-6117.
159. Shannon, R., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **1976**, *32*, 751-767.
160. Herrera, M.; Maestre, D.; Cremades, A.; Piqueras, J., Growth and Characterization of Mn Doped SnO₂ Nanowires, Nanobelts, and Microplates. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 8997-9003.
161. Abello, L.; Bochu, B.; Gaskov, A.; Koudryavtseva, S.; Lucazeau, G.; Roumyantseva, M., Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry* **1998**, *135*, 78-85.
162. Mathew, X.; Enriquez, J.; Mejia-Garcia, C.; Contreras-Puente, G.; Cortes-Jacome, M.; Antonio, J. T.; Hays, J.; Punnoose, A., Structural Modifications of SnO₂ Due to the Incorporation of Fe into the Lattice. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 073907.
163. Cox, P.; Egdell, R.; Harding, C.; Patterson, W.; Tavener, P., Surface Properties of Antimony Doped Tin (IV) Oxide: A Study by Electron Spectroscopy. *Surface Science* **1982**, *123*, 179-203.
164. Themlin, J.-M.; Chtaïb, M.; Henrard, L.; Lambin, P.; Darville, J.; Gilles, J.-M., Characterization of Tin Oxides by X-Ray-Photoemission Spectroscopy. *Physical Review B* **1992**, *46*, 2460.
165. Maestre, D.; Cremades, A.; Gregoratti, L.; Heiderhoff, R.; Balk, L.; Piqueras, J., Electrical Properties of Nanostructured Tin Oxide Surfaces Produced by Thermal Treatments. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 1772-1777.
166. Batzill, M.; Katsiev, K.; Burst, J. M.; Diebold, U.; Chaka, A. M.; Delley, B., Gas-Phase-Dependent Properties of SnO₂ (110),(100), and (101) Single-Crystal Surfaces: Structure, Composition, and Electronic Properties. *Physical Review B* **2005**, *72*, 165414.
167. Maestre, D.; Martínez de Velasco, I.; Cremades, A.; Amati, M.; Piqueras, J., Micro-and Nanopyramids of Manganese-Doped Indium Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 11748-11752.
168. Prades, J. D.; Arbiol, J.; Cirera, A.; Morante, J.; Avella, M.; Zanotti, L.; Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G., Defect Study of SnO₂ Nanostructures by Cathodoluminescence Analysis: Application to Nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *126*, 6-12.
169. He, Y.-S.; Campbell, J. C.; Murphy, R. C.; Arendt, M.; Swinnea, J. S., Electrical and Optical Characterization of Sb: SnO₂. *Journal of Materials Research* **1993**, *8*, 3131-3134.

REFERENCIAS

170. Samson, S.; Fonstad, C., Defect Structure and Electronic Donor Levels in Stannic Oxide Crystals. *Journal of Applied Physics* **1973**, *44*, 4618-4621.
171. Fonstad, C.; Rediker, R., Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals. *Journal of applied physics* **1971**, *42*, 2911-2918.
172. Maestre, D.; Cremades, A.; Piqueras, J., Cathodoluminescence of Defects in Sintered Tin Oxide. *Journal of applied physics* **2004**, *95*, 3027-3030.
173. Shanthi, E.; Dutta, V.; Banerjee, A.; Chopra, K., Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony-Doped Tin Oxide Films. *Journal of Applied Physics* **1980**, *51*, 6243-6251.
174. Born, M.; Wolf, E., Principles of Optics Pergamon Press. *New York* **1980**.
175. López, I.; Nogales, E.; Méndez, B.; Piqueras, J., Resonant Cavity Modes in Gallium Oxide Microwires. *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 261910.
176. Scott, R. W.; Yang, S.; Chabanis, G.; Coombs, N.; Williams, D.; Ozin, G., Tin Dioxide Opals and Inverted Opals: Near-Ideal Microstructures for Gas Sensors. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1468-1472.
177. Wang, C.; Yin, L.; Zhang, L.; Qi, Y.; Lun, N.; Liu, N., Large Scale Synthesis and Gas-Sensing Properties of Anatase TiO₂ Three-Dimensional Hierarchical Nanostructures. *Langmuir* **2010**, *26*, 12841-12848.
178. Wang, J.; Sun, X.; Yang, Y.; Huang, H.; Lee, Y.; Tan, O.; Vayssieres, L., Hydrothermally Grown Oriented ZnO Nanorod Arrays for Gas Sensing Applications. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4995.
179. López, I. a.; Nogales, E.; Méndez, B.; Piqueras, J.; Peche, A.; Ramírez-Castellanos, J.; González-Calbet, J. M., Influence of Sn and Cr Doping on Morphology and Luminescence of Thermally Grown Ga₂O₃ Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 3036-3045.
180. Johnson, J. C.; Yan, H.; Yang, P.; Saykally, R. J., Optical Cavity Effects in ZnO Nanowire Lasers and Waveguides. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 8816-8828.
181. Czekalla, C.; Sturm, C.; Schmidt-Grund, R.; Cao, B.; Lorenz, M.; Grundmann, M., Whispering Gallery Mode Lasing in Zinc Oxide Microwires. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 241102.
182. Cebriano, T.; Méndez, B.; Piqueras, J., Study of Luminescence and Optical Resonances in Sb₂O₃ Micro- and Nanotriangles. *Journal of Nanoparticle Research* **2012**, *14*, 1-8.
183. Dong, H.; Sun, S.; Sun, L.; Xie, W.; Zhou, L.; Shen, X.; Chen, Z., Single-Crystalline Polyhedral In₂O₃ Vertical Fabry–Perot Resonators. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 011913.

REFERENCIAS

184. Gargas, D. J.; Moore, M. C.; Ni, A.; Chang, S.-W.; Zhang, Z.; Chuang, S.-L.; Yang, P., Whispering Gallery Mode Lasing from Zinc Oxide Hexagonal Nanodisks. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3270-3276.
185. Ursaki, V.; Burlacu, A.; Rusu, E.; Postolake, V.; Tiginyanu, I., Whispering Gallery Modes and Random Lasing in ZnO Microstructures. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2009**, *11*, 075001.
186. Chueh, Y. L.; Hsieh, C. H.; Chang, M. T.; Chou, L. J.; Lao, C. S.; Song, J. H.; Gan, J. Y.; Wang, Z. L., RuO₂ Nanowires and RuO₂/TiO₂ Core/Shell Nanowires: From Synthesis to Mechanical, Optical, Electrical, and Photoconductive Properties. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 143-149.
187. He, J. H.; Lao, C. S.; Chen, L. J.; Davidovic, D.; Wang, Z. L., Large-Scale Ni-Doped ZnO Nanowire Arrays and Electrical and Optical Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16376-16377.
188. Ahmad, M.; Zhao, J.; Iqbal, J.; Miao, W.; Xie, L.; Mo, R.; Zhu, J., Conductivity Enhancement by Slight Indium Doping in ZnO Nanowires for Optoelectronic Applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42*, 165406.
189. Roy, S.; Podder, J., Synthesis and Optical Characterization of Pure and Cu Doped SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2010**, *12*, 1479.
190. Gu, F.; Wang, S. F.; Lü, M. K.; Zhou, G. J.; Xu, D.; Yuan, D. R., Photoluminescence Properties of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 8119-8123.
191. Fang, L.; Zu, X.; Li, Z.; Zhu, S.; Liu, C.; Wang, L.; Gao, F., Microstructure and Luminescence Properties of Co-Doped SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2008**, *19*, 868-874.
192. Lim, J.; Lee, C., Effects of Substrate Temperature on the Microstructure and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 3335-3338.
193. Willander, M.; Nur, O.; Zhao, Q.; Yang, L.; Lorenz, M.; Cao, B.; Pérez, J. Z.; Czekalla, C.; Zimmermann, G.; Grundmann, M., Zinc Oxide Nanorod Based Photonic Devices: Recent Progress in Growth, Light Emitting Diodes and Lasers. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 332001.
194. Sharma, S.; Vyas, S.; Periasamy, C.; Chakrabarti, P., Structural and Optical Characterization of ZnO Thin Films for Optoelectronic Device Applications by RF Sputtering Technique. *Superlattices and Microstructures* **2014**, *75*, 378-389.

REFERENCIAS

195. Zhong, Z.; Zhang, T., Microstructure and Optoelectronic Properties of Titanium-Doped ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Materials Letters* **2013**, *96*, 237-239.
196. Xu, C.; Sun, X.; Zhang, X.; Ke, L.; Chua, S., Photoluminescent Properties of Copper-Doped Zinc Oxide Nanowires. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 856.
197. Kiomarsipour, N.; Razavi, R. S., Characterization and Optical Property of ZnO Nano-, Submicro-and Microrods Synthesized by Hydrothermal Method on a Large-Scale. *Superlattices and Microstructures* **2012**, *52*, 704-710.
198. López-Navarrete, E.; González-Elipé, A. R.; Ocaña, M., Non-Conventional Synthesis of Cr-Doped SnO₂ Pigments. *Ceramics International* **2003**, *29*, 385-392.
199. Tena, M. A.; Meseguer, S.; Gargori, C.; Forés, A.; Badenes, J. A.; Monrós, G., Study of Cr- SnO₂ Ceramic Pigment and of Ti/Sn Ratio on Formation and Coloration of These Materials. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27*, 215-221.
200. Ren, F.; Ishida, S.; Takahashi, N.; Fujiyoshi, K., Chromium-Based Ceramic Colors. *Ceram. Bull.* **1992**, *71*, 759-764.
201. Escribano, P.; Guillem, C.; Alarcon, J., Cr-SnO₂-CaO-SiO₂ Based Ceramic Pigments. *American Ceramic Society Bulletin* **1984**, *63* 1492-1494.
202. Kato, M.; Unuma, H.; Takahashi, M., Color modification of chromium-tin pink pigment by substitution of Ti for Sn. *Journal of the Ceramic Society Japan* **2000**, *108*, 478.
203. Chen, H.; Xiong, S.; Wu, X.; Zhu, J.; Shen, J.; Chu, P. K., Tin Oxide Nanoribbons with Vacancy Structures in Luminescence-Sensitive Oxygen Sensing. *Nano letters* **2009**, *9*, 1926-1931.
204. Zhou, X.; Heigl, F.; Murphy, M.; Sham, T.; Regier, T.; Coulthard, I.; Blyth, R., Time-Resolved X-Ray Excited Optical Luminescence from SnO₂ Nanoribbons: Direct Evidence for the Origin of the Blue Luminescence and the Role of Surface States. *Applied physics letters* **2006**, *89*, 3109.
205. Kim, S.; Lim, T.; Ju, S., Fabrication of Reliable Semiconductor Nanowires by Controlling Crystalline Structure. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 305704.
206. Zhang, L.; Ge, S.; Zuo, Y.; Wang, J.; Qi, J., Ferromagnetic Properties in Undoped and Cr-Doped SnO₂ Nanowires. *Scripta Materialia* **2010**, *63*, 953-956.
207. Arai, T.; Adachi, S., Ir Emission Band and Multiple-Peak Structure in Photoluminescence Spectra of SnO₂:Mn. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2013**, *2*, R172-R177.
208. Fernández, I.; Cremades, A.; Piqueras, J., Cathodoluminescence Study of Defects in Deformed (110) and (100) Surfaces of TiO₂ Single Crystals. *Semiconductor science and technology* **2005**, *20*, 239.

REFERENCIAS

209. Whitney, J. E.; Davidson, N., A Spectrophotometric Investigation of the Interaction between Antimony (III) and (V) 1a, b, c in Hydrochloric Acid Solutions. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71*, 3809-3816.
210. Bartolome, J.; Cremades, A.; Piqueras, J., Thermal Growth, Luminescence and Whispering Gallery Resonance Modes of Indium Oxide Microrods and Microcrystals. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 6790-6799.
211. Stjerna, B.; Olsson, E.; Granqvist, C., Optical and Electrical Properties of Radio Frequency Sputtered Tin Oxide Films Doped with Oxygen Vacancies, F, Sb, or Mo. *Journal of Applied Physics* **1994**, *76*, 3797-3817.
212. García, M.; Orozco, J.; Guix, M.; Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Escarpa, A.; Merkoçi, A.; Wang, J., Micromotor-Based Lab-on-Chip Immunoassays. *Nanoscale* **2013**, *5*, 1325-1331.
213. Wang, H.; Rogach, A. L., Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. *Chemistry of Materials* **2013**, *26*, 123-133.
214. Scott, J., Raman Spectrum of SnO₂. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *53*, 852-853.
215. Traylor, J. G.; Smith, H.; Nicklow, R.; Wilkinson, M., Lattice Dynamics of Rutile. *Physical Review B* **1971**, *3*, 3457.
216. Zhou, J.; Zhang, M.; Hong, J.; Yin, Z., Raman Spectroscopic and Photoluminescence Study of Single-Crystalline SnO₂ Nanowires. *Solid State Communications* **2006**, *138*, 242-246.
217. Moreno, M.; Egerton, R.; Rehr, J.; Midgley, P., Electronic Structure of Tin Oxides by Electron Energy Loss Spectroscopy and Real-Space Multiple Scattering Calculations. *Physical Review B* **2005**, *71*, 035103.
218. Kolmakov, A.; Klenov, D.; Lilach, Y.; Stemmer, S.; Moskovits, M., Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. *Nano Letters* **2005**, *5*, 667-673.
219. Maiti, A.; Rodriguez, J. A.; Law, M.; Kung, P.; McKinney, J. R.; Yang, P., SnO₂ Nanoribbons as NO₂ Sensors: Insights from First Principles Calculations. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1025-1028.
220. Law, M.; Kind, H.; Messer, B.; Kim, F.; Yang, P., Photochemical Sensing of NO₂ with SnO₂ Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature. *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 2511-2514.
221. Kuang, Q.; Lao, C.; Wang, Z. L.; Xie, Z.; Zheng, L., High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO₂ Nanowire. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6070-6071.
222. Yang, M.-R.; Chu, S.-Y.; Chang, R.-C., Synthesis and Study of the SnO₂ Nanowires Growth. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *122*, 269-273.

REFERENCIAS

223. Mathur, S.; Barth, S.; Shen, H.; Pyun, J. C.; Werner, U., Size-Dependent Photoconductance in SnO₂ Nanowires. *Small* **2005**, *1*, 713-717.
224. Wang, F.; Wang, X.; Chang, Z.; Zhu, Y.; Fu, L.; Liu, X.; Wu, Y., Electrode Materials with Tailored Facets for Electrochemical Energy Storage. *Nanoscale Horizons* **2016**.
225. Saadeddin, I.; Hilal, H. S.; Pecquenard, B.; Marcus, J.; Mansouri, A.; Labrugère, C.; Subramanian, M.; Campet, G., Simultaneous Doping of Zn and Sb in SnO₂ Ceramics: Enhancement of Electrical Conductivity. *Solid State Sciences* **2006**, *8*, 7-13.
226. Zeng, W.; Liu, T.; Liu, D.; Han, E., Hydrogen Sensing and Mechanism of M-Doped SnO₂ (M= Cr³⁺, Cu²⁺ and Pd²⁺) Nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *160*, 455-462.
227. Peche-Herrero, M.; Maestre, D.; Ramírez-Castellanos, J.; Cremades, A.; Piqueras, J.; González-Calbet, J., The Controlled Transition-Metal Doping of SnO₂ Nanoparticles with Tunable Luminescence. *Crystal Engineering Communications* **2014**, *16*, 2969-2976.
228. Maestre, D.; Hernández, E.; Cremades, A.; Amati, M.; Piqueras, J., Synthesis and Characterization of Small Dimensional Structures of Er-Doped SnO₂ and Erbium-Tin-Oxide. *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 2478-2484.
229. Gleiter, H., Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta Materialia* **2000**, *48*, 1-29.
230. Maestre, D.; Cremades, A.; Piqueras, J., Growth and Luminescence Properties of Micro- and Nanotubes in Sintered Tin Oxide. *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 044316.
231. Wagner, R.; Ellis, W., Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters* **1964**, *4*, 89-90.
232. Wu, Y.; Yang, P., Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 3165-3166.
233. Duan, J.; Gong, J.; Huang, H.; Zhao, X.; Cheng, G.; Yu, Z.-Z.; Yang, S., Multifunctional Structures of SnO₂ Nanobelts. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 055607.
234. Duan, J.; Yang, S.; Liu, H.; Gong, J.; Huang, H.; Zhao, X.; Zhang, R.; Du, Y., Single Crystal SnO₂ Zigzag Nanobelts. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6180-6181.
235. Lu, N.; Wan, Q.; Zhu, J., Surface Structure of Zigzag SnO₂ Nanobelts. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 1468-1471.
236. Huang, L.; Pu, L.; Shi, Y.; Zhang, R.; Gu, B.; Du, Y.; Wright, S., Controlled Growth of Well-Faceted Zigzag Tin Oxide Mesostructures. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*.
237. Wang, Y.; Lee, J. Y.; Deivaraj, T. C., Controlled Synthesis of V-Shaped SnO₂ Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 13589-13593.

REFERENCIAS

238. Feng, H.; Zhuo, R.; Chen, J.; Yan, D.; Feng, J.; Li, H.; Cheng, S.; Yan, P., Axial Periodical Nanostructures of Sb-Doped SnO₂ Grown by Chemical Vapor Deposition. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2009**, *41*, 1640-1644.
239. Zhao, Q.; Ju, D.; Deng, X.; Huang, J.; Cao, B.; Xu, X., Morphology-Modulation of SnO₂ Hierarchical Architectures by Zn Doping for Glycol Gas Sensing and Photocatalytic Applications. *Scientific Reports* **2015**, *5*.
240. Farvid, S. S.; Dave, N.; Wang, T.; Radovanovic, P. V., Dopant-Induced Manipulation of the Growth and Structural Metastability of Colloidal Indium Oxide Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 15928-15933.
241. Katiyar, R.; Dawson, P.; Hargreave, M.; Wilkinson, G., Dynamics of the Rutile Structure. III. Lattice Dynamics, Infrared and Raman Spectra of SnO₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1971**, *4*, 2421.
242. Wang, J.; Liu, D.; Yan, X.; Yuan, H.; Ci, L.; Zhou, Z.; Gao, Y.; Song, L.; Liu, L.; Zhou, W., Growth of SnO₂ Nanowires with Uniform Branched Structures. *Solid State Communications* **2004**, *130*, 89-94.
243. Shi, L.; Xu, Y.; Li, Q., Controlled Fabrication of SnO₂ Arrays of Well-Aligned Nanotubes and Nanowires. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2104-2108.
244. Mathew, X.; Enriquez, J. P.; Mejía-García, C.; Contreras-Puente, G.; Cortes-Jacome, M. A.; Toledo Antonio, J. A.; Hays, J.; Punnoose, A., Structural Modifications of SnO₂ Due to the Incorporation of Fe into the Lattice. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 073907.
245. Zhou, X.; Zhou, J.; Murphy, M.; Ko, J.; Heigl, F.; Regier, T.; Blyth, R.; Sham, T., The Effect of the Surface of SnO₂ Nanoribbons on Their Luminescence Using X-Ray Absorption and Luminescence Spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 144703.
246. Dedkov, Y. S.; Vinogradov, A.; Fonin, M.; König, C.; Vyalikh, D.; Preobrajenski, A.; Krasnikov, S.; Kleimenov, E. Y.; Nesterov, M.; Rüdiger, U., Correlations in the Electronic Structure of Half-Metallic Ferromagnetic CrO₂ Films: An X-Ray Absorption and Resonant Photoemission Spectroscopy Study. *Physical Review B* **2005**, *72*, 060401.
247. Noh, H.-J.; Jeong, J.; Chang, B.; Jeong, D.; Moon, H. S.; Cho, E.-J.; Ok, J. M.; Kim, J. S.; Kim, K.; Min, B., Direct Observation of Localized Spin Antiferromagnetic Transition in PdCrO₂ by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Scientific Reports* **2014**, *4*.
248. Thackeray, M. M.; Wolverton, C.; Isaacs, E. D., Electrical Energy Storage for Transportation—Approaching the Limits of, and Going Beyond, Lithium-Ion Batteries. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7854-7863.
249. Bruce, P. G., Energy Storage Beyond the Horizon: Rechargeable Lithium Batteries. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 752-760.

REFERENCIAS

250. Terada, N.; Yanagi, T.; Arai, S.; Yoshikawa, M.; Ohta, K.; Nakajima, N.; Yanai, A.; Arai, N., Development of Lithium Batteries for Energy Storage and Ev Applications. *Journal of Power Sources* **2001**, *100*, 80-92.
251. Chen, H.; Cong, T. N.; Yang, W.; Tan, C.; Li, Y.; Ding, Y., Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review. *Progress in Natural Science* **2009**, *19*, 291-312.
252. Tarascon, J.-M., Is Lithium the New Gold? *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 510.
253. Park, M. S.; Wang, G. X.; Kang, Y. M.; Wexler, D.; Dou, S. X.; Liu, H. K., Preparation and Electrochemical Properties of SnO₂ Nanowires for Application in Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 764-767.
254. Han, S.; Jang, B.; Kim, T.; Oh, S. M.; Hyeon, T., Simple Synthesis of Hollow Tin Dioxide Microspheres and Their Application to Lithium-Ion Battery Anodes. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1845-1850.
255. Paek, S.-M.; Yoo, E.; Honma, I., Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure. *Nano Letters* **2008**, *9*, 72-75.
256. Yin, X. M.; Li, C. C.; Zhang, M.; Hao, Q. Y.; Liu, S.; Chen, L. B.; Wang, T. H., One-Step Synthesis of Hierarchical SnO₂ Hollow Nanostructures Via Self-Assembly for High Power Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 8084-8088.
257. Wang, X.; Cao, X.; Bourgeois, L.; Guan, H.; Chen, S.; Zhong, Y.; Tang, D. M.; Li, H.; Zhai, T.; Li, L., N-Doped Graphene- SnO₂ Sandwich Paper for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 2682-2690.
258. Lin, J.; Peng, Z.; Xiang, C.; Ruan, G.; Yan, Z.; Natelson, D.; Tour, J. M., Graphene Nanoribbon and Nanostructured SnO₂ Composite Anodes for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* **2013**, *7*, 6001-6006.
259. Chen, J. S.; Cheah, Y. L.; Chen, Y. T.; Jayaprakash, N.; Madhavi, S.; Yang, Y. H.; Lou, X. W., SnO₂ Nanoparticles with Controlled Carbon Nanocoating as High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 20504-20508.
260. Huang, Y.; Wang, Q.; Wang, Y., Preparation and Electrochemical Characterisation of Polypyrrole-Coated Li₂SnO₃ Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Micro & Nano Letters* **2012**, *7*, 1278-1281.
261. Zhao, Y.; Huang, Y.; Wang, Q.; Zhang, W.; Wang, K.; Zong, M., The Study on the Li-Storage Performances of Bamboo Charcoal (BC) and BC/Li₂SnO₃ Composites. *Journal of Applied Electrochemistry* **2013**, *43*, 1243-1248.

REFERENCIAS

262. Howard, J.; Holzwarth, N. In Lithiation of Li_2SnO_3 and Li_2SnS_3 in Context of Li-Ion Battery Materials, *APS Meeting Abstracts*, **2016**.
263. Tarakina, N. V.; Denisova, T. A.; Baklanova, Y. V.; Maksimova, L. G.; Zubkov, V. G.; Neder, R. B. In Defect Crystal Structure of Low Temperature Modifications of Li_2MO_3 (M= Ti, Sn) and Related Hydroxides, *Advances in Science and Technology*, Trans Tech Publ: **2010**; pp 352-357.
264. Bevolo, A.; Verhoeven, J.; Noack, M., A Leels and Auger Study of the Oxidation of Liquid and Solid Tin. *Surface Science* **1983**, *134*, 499-528.
265. Szabó, D. V.; Kilibarda, G.; Schlabach, S.; Trouillet, V.; Bruns, M., Structural and Chemical Characterization of SnO_2 -Based Nanoparticles as Electrode Material in Li-Ion Batteries. *Journal of Materials Science* **2012**, *47*, 4383-4391.
266. Lru, D.-R.; Williams, D. B., The Electron-Energy-Loss Spectrum of Lithium Metal. *Philosophical Magazine B* **1986**, *53*, L123-L128.
267. Wang, Q.; Huang, Y.; Miao, J.; Zhao, Y.; Wang, Y., Synthesis and Properties of Carbon-Doped Li_2SnO_3 Nanocomposite as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Materials Letters* **2012**, *71*, 66-69.
268. Charles, D.; Naumkin, A. V.; Kraut-Vass, A. W., Nist X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database. **2005**.
269. Courtney, I. A.; McKinnon, W.; Dahn, J., On the Aggregation of Tin in SnO Composite Glasses Caused by the Reversible Reaction with Lithium. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 59-68.
270. Wang, C.; Appleby, A. J.; Little, F. E., Electrochemical Study on Nano-Sn, $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ and $\text{AlSi}_{0.1}$ Powders Used as Secondary Lithium Battery Anodes. *Journal of Power Sources* **2001**, *93*, 174-185.
271. Huggins, R. A., Lithium Alloy Negative Electrodes Formed from Convertible Oxides. *Solid State Ionics* **1998**, *113*, 57-67.
272. Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M., Copper–Tin Anodes for Rechargeable Lithium Batteries: An Example of the Matrix Effect in an Intermetallic System. *Journal of Power Sources* **1999**, *81*, 383-387.
273. Besenhard, J.; Wachtler, M.; Winter, M.; Andreaus, R.; Rom, I.; Sitte, W., Kinetics of Li Insertion into Polycrystalline and Nanocrystalline 'SnSb' alloys Investigated by Transient and Steady State Techniques. *Journal of Power Sources* **1999**, *81*, 268-272.
274. Liu, W.; Huang, X.; Wang, Z.; Li, H.; Chen, L., Studies of Stannic Oxide as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145*, 59-62.

REFERENCIAS

275. Brousse, T.; Retoux, R.; Herterich, U.; Schleich, D., Thin-Film Crystalline SnO₂-Lithium Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145*, 1-4.
276. Sharma, N.; Shaju, K.; Rao, G. S.; Chowdari, B., Sol-Gel Derived Nano-Crystalline CaSnO₃ as High Capacity Anode Material for Li-Ion Batteries. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4*, 947-952.
277. Connor, P.; Irvine, J., Novel Tin Oxide Spinel-Based Anodes for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2001**, *97*, 223-225.
278. Huang, F.; Yuan, Z.; Zhan, H.; Zhou, Y.; Sun, J., A Novel Tin-Based Nanocomposite Oxide as Negative-Electrode Materials for Li-Ion Batteries. *Materials letters* **2003**, *57*, 3341-3345.
279. Grugeon, S.; Laruelle, S.; Herrera-Urbina, R.; Dupont, L.; Poizot, P.; Tarascon, J., Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, A285-A292.
280. Tarakina, N. V.; Denisova, T.; Maksimova, L.; Baklanova, Y.; Tyutyunnik, A.; Berger, I.; Zubkov, V.; Van Tendeloo, G., Investigation of Stacking Disorder in Li₂SnO₃. *Z. Kristall* **2009**, *36*, 37.
281. Belliard, F.; Irvine, J., Electrochemical Comparison between SnO₂ and Li₂SnO₃ Synthesized at High and Low Temperatures. *Ionics* **2001**, *7*, 16-21.
282. Huang, J. Y.; Zhong, L.; Wang, C. M.; Sullivan, J. P.; Xu, W.; Zhang, L. Q.; Mao, S. X.; Hudak, N. S.; Liu, X. H.; Subramanian, A., In Situ Observation of the Electrochemical Lithiation of a Single SnO₂ Nanowire Electrode. *Science* **2010**, *330*, 1515-1520.
283. Mohammad-Mehdi, B.-M.; Mehrdad, S.-S., Electrical, Optical and Structural Properties of Li-Doped SnO₂ Transparent Conducting Films Deposited by the Spray Pyrolysis Technique: A Carrier-Type Conversion Study. *Semiconductor Science and Technology* **2004**, *19*, 764.
284. Wiese, W.; Fuhr, J., Accurate Atomic Transition Probabilities for Hydrogen, Helium, and Lithium. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2009**, *38*, 565-720.
285. Kallel, W.; Bouattour, S.; Ferreira, L. V.; do Rego, A. B., Synthesis, XPS and Luminescence (Investigations) of Li⁺ and/or Y³⁺ Doped Nanosized Titanium Oxide. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *114*, 304-308.
286. López, I.; Alonso-Orts, M.; Nogales, E.; Méndez, B.; Piqueras, J., Influence of Li Doping on the Morphology and Luminescence of Ga₂O₃ Microrods Grown by a Vapor-Solid Method. *Semiconductor Science and Technology* **2016**, *31*, 115003.
287. Imbusch, G.; Henderson, B., Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Clarendon Press, Oxford: **1989**.

REFERENCIAS

288. He, L.; Jiang, C.; Wang, H.; Lai, D.; Rusli, High Efficiency Planar Si/Organic Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 073503.
289. Jäckle, S.; Mattiza, M.; Liebhaber, M.; Brönstrup, G.; Rommel, M.; Lips, K.; Christiansen, S., Junction Formation and Current Transport Mechanisms in Hybrid n-Si/PEDOT:PSS Solar Cells. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 13008.
290. Evangelos, V.; Sotirios, S.; Nikolaos, P.; Konstantinos, E.; Stelios A, C., Conductivity Degradation Study of PEDOT:PSS Films under Heat Treatment in Helium and Atmospheric Air. *Open Journal of Organic Polymer Materials* **2012**, *2*, 7-11.
291. Rosenits, P.; Kopp, F.; Roth, T.; Warta, W.; Reber, S.; Glunz, S., Quasi-Steady-State Photoconductance Measurements on Crystalline Silicon Thin-Film Material.
292. Rosenits, P.; Roth, T.; Warta, W.; Reber, S.; Glunz, S. W., Determining the Excess Carrier Lifetime in Crystalline Silicon Thin-Films by Photoluminescence Measurements. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 053714.
293. Chang, C.-Y.; Tsao, F.-C.; Pan, C.-J.; Chi, G.-C.; Wang, H.-T.; Chen, J.-J.; Ren, F.; Norton, D.; Pearton, S.; Chen, K.-H., Electroluminescence from ZnO Nanowire/Polymer Composite P-N Junction. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 173503.
294. Gaynor, W.; Burkhard, G. F.; McGehee, M. D.; Peumans, P., Smooth Nanowire/Polymer Composite Transparent Electrodes. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2905-2910.
295. Ohmi, T., Ultraclean Technology: Ulsi Processing's Crucial Factor. *Microcontamination* **1988**, *6*, 49-58.
296. Cao, Y.; Stavrinadis, A.; Lasanta, T.; So, D.; Konstantatos, G., The Role of Surface Passivation for Efficient and Photostable PbS Quantum Dot Solar Cells. *Nature Energy* **2016**, *1*, 16035.
297. Ip, A. H.; Thon, S. M.; Hoogland, S.; Voznyy, O.; Zhitomirsky, D.; Debnath, R.; Levina, L.; Rollny, L. R.; Carey, G. H.; Fischer, A., Hybrid Passivated Colloidal Quantum Dot Solids. *Nature Nanotechnology* **2012**, *7*, 577-582.
298. Lee, B. G.; Li, S.; von Gastrow, G.; Yli-Koski, M.; Savin, H.; Malinen, V.; Skarp, J.; Choi, S.; Branz, H. M., Excellent Passivation and Low Reflectivity with Atomic Layer Deposited Bilayer Coatings for n-Type Silicon Solar Cells. *Thin Solid Films* **2014**, *550*, 541-544.
299. Li, Y.; Fu, P.; Li, R.; Li, M.; Luo, Y.; Song, D., Ultrathin Flexible Planar Crystalline-Silicon/Polymer Hybrid Solar Cell with 5.68% Efficiency by Effective Passivation. *Applied Surface Science* **2016**, *366*, 494-498.
300. Biro, D.; Warta, W., Low Temperature Passivation of Silicon Surfaces by Polymer Films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, *71*, 369-374.

REFERENCIAS

301. Yang, R.; Buonassisi, T.; Gleason, K. K., Organic Vapor Passivation of Silicon at Room Temperature. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2078-2083.
302. Zhang, F.; Liu, D.; Zhang, Y.; Wei, H.; Song, T.; Sun, B., Methyl/Allyl Monolayer on Silicon: Efficient Surface Passivation for Silicon-Conjugated Polymer Hybrid Solar Cell. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 4678-4684.
303. Cheng, X.; Haug, H.; Sabatino, M. D.; Zhu, J.; Marstein, E. S., Electronic Properties of a-SiO_x N_y-H/SiN_x Stacks for Surface Passivation of p-Type Crystalline Si Wafers. *IEEE Journal of Photovoltaics* **2016**, *6*, 1103-1108.
304. Hallam, B.; Abbott, M.; Nærland, T.; Wenham, S., Fast and Slow Lifetime Degradation in Boron-Doped Czochralski Silicon Described by a Single Defect. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters* **2016**, *10*, 520-524.
305. Thomas, J. P.; Leung, K. T., Defect-Minimized Pedot: Pss/Planar-Si Solar Cell with Very High Efficiency. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 4978-4985.
306. Liu, Y.; Sun, D.; Askari, S.; Patel, J.; Macias-Montero, M.; Mitra, S.; Zhang, R.; Lin, W.-F.; Mariotti, D.; Maguire, P., Enhanced Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in a TiO₂/PEDOT:PSS Hybrid Nanocomposite Via Plasma-Liquid Interactions. *Scientific Reports* **2015**, *5*.
307. Yoo, K.; Kang, K.; Chen, Y.; Han, K.; Kim, J., The TiO₂ Nanoparticle Effect on the Performance of a Conducting Polymer Schottky Diode. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 505202.
308. Semaltianos, N.; Logothetidis, S.; Hastas, N.; Perrie, W.; Romani, S.; Potter, R.; Dearden, G.; Watkins, K.; French, P.; Sharp, M., Modification of the Electrical Properties of PEDOT:PSS by the Incorporation of ZnO Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation. *Chemical Physics Letters* **2010**, *484*, 283-289.
309. Benick, J.; Hoex, B.; Van de Sanden, M.; Kessels, W.; Schultz, O.; Glunz, S. W., High Efficiency n-Type Si Solar Cells on Al₂O₃-Passivated Boron Emitters. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 253504.
310. Dhakshinamoorthy, A.; Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H., Metal Nanoparticles as Heterogeneous Fenton Catalysts. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 46-64.
311. Holmberg, J. P.; Ahlberg, E.; Bergenholtz, J.; Hassellöv, M.; Abbas, Z., Surface Charge and Interfacial Potential of Titanium Dioxide Nanoparticles: Experimental and Theoretical Investigations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *407*, 168-176.
312. Wang, N.; Hsu, C.; Zhu, L.; Tseng, S.; Hsu, J.-P., Influence of Metal Oxide Nanoparticles Concentration on their Zeta Potential. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *407*, 22-28.

REFERENCIAS

313. Manakov, S.; Dikhanbaev, K.; Aueylkhankyzy, M.; Taurbayev, T.; Mansurov, Z.; Lesbayev, A.; Sagidolda, Y., Light Trapping Enhancement in Gallium Arsenide Solar Cells. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **2014**, 9, 511-514.
314. Wang, T.; Qi, Y.; Xu, J.; Hu, X.; Chen, P., Effects of Poly (Ethylene Glycol) on Electrical Conductivity of Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene)–Poly (Styrenesulfonic Acid) Film. *Applied Surface Science* **2005**, 250, 188-194.
315. Ouyang, J.; Chu, C. W.; Chen, F. C.; Xu, Q.; Yang, Y., High-Conductivity Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene): Poly (Styrene Sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 203-208.
316. Namburu, P. K.; Kulkarni, D. P.; Misra, D.; Das, D. K., Viscosity of Copper Oxide Nanoparticles Dispersed in Ethylene Glycol and Water Mixture. *Experimental Thermal and Fluid Science* **2007**, 32, 397-402.
317. Yu, W.; Xie, H.; Chen, L.; Li, Y., Investigation on the Thermal Transport Properties of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles. *Powder Technology* **2010**, 197, 218-221.
318. Lin, H.-J.; Vedraïne, S.; Le-Rouzo, J.; Chen, S.-H.; Flory, F.; Lee, C.-C., Optical Properties of Quantum Dots Layers: Application to Photovoltaic Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, 117, 652-656.
319. Zielke, D.; Niehaves, C.; Lövenich, W.; Elschner, A.; Hörteis, M.; Schmidt, J., Organic-Silicon Solar Cells Exceeding 20% Efficiency. *Energy Procedia* **2015**, 77, 331-339.
320. Ozdemir, B.; Kulakci, M.; Turan, R.; Emrah Unalan, H., Silicon Nanowire - Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Poly(Styrenesulfonate) Heterojunction Solar Cells. *Applied Physics Letters* **2011**, 99, 113510.
321. He, L.; Jiang, C.; Wang, H.; Lai, D., Simple Approach of Fabricating High Efficiency Si Nanowire/Conductive Polymer Hybrid Solar Cells. *IEEE electron device letters* **2011**, 32, 1406-1408.

